N° D'ORDRE : 197.

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

MARCEL BOIVIN

1ère THÈSE. — Contribution à la microanalyse des mélanges de composés ternaires oxygénés volatils.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 16 juin 1947 devant la Commission d'examen.

MM. P. PASCAL . . . *Président.*
L. HACKSPILL. } *Examinateurs.*
G. RIBAUD . . . }

PARIS
IMPRIMERIE NATIONALE

1949

N° D'ORDRE : 197.

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

MARCEL BOIVIN

1re THÈSE. — Contribution à la microanalyse des mélanges de composés ternaires oxygénés volatils.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 16 juin 1947 devant la Commission d'examen.

MM. P. PASCAL . . . *Président.*
L. HACKSPILL. } *Examinateurs.*
G. RIBAUD . . . }

PARIS
IMPRIMERIE NATIONALE

1949

J. P. 937383.

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

Doyen..... M. J. CABANNES.

PROFESSEURS.

L. BLARINGHEM.....	T	Botanique.
G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
C. MAUGUIN.....	T	Minéralogie.
A. DENJOY.....	T	Théorie des Fonctions.
L. LUTAUD.....	T	Géographie physique et géologie dynamique.
E. DARMOIS.....	T	Enseignement de Physique.
Robert LÉVY.....	T	Physiologie comparée.
Henri VILLAT.....	T	Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB.....	T	Géologie.
P. PASCAL.....	T	Chimie générale.
M. FRÉCHET.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.
Mme RAMART-LUCAS..	T	Chimie organique.
H. BÉGHIN.....	T	Mécanique physique et expérimentale.
FOCH.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.
PAUTHENIER.....	T	Électrotechnique générale.
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.
JOB.....	T	Chimie générale.
PRENANT.....	T	Anatomie et Histologie comparées.
VILLEY.....	T	Mécanique appliquée.
COMBES.....	T	Physiologie végétale.
GARNIER.....	T	Géométrie supérieure.
PÉRÈS.....	T	Mécanique rationnelle.
HACKSPILL.....	T	Chimie minérale.
LAUGIER.....	T	Physiologie générale.
TOUSSAINT.....	T	Technique Aéronautique.
M. CURIE.....	T	Physique (P. C. B.).
G. RIBAUD.....	T	Hautes températures.
CHAZY.....	T	Mécanique analytique.
H. GAULT.....	T	Chimie appliquée.
CROZE.....	T	Physique théorique et physique céleste.
DUPONT.....	T	Théories chimiques.
LANQUINE.....	T	Géologie structurale et géologie appliquée.
VALIRON.....	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.
BARRABÉ.....		Géologie structurale et géologie appliquée.
VAVON.....	T	Analyse et mesures chimiques.
G. DARMOIS.....	T	Mathématiques générales.
CHATTON.....	T	Biologie maritime.
AUBEL.....	T	Chimie biologique.
Jacques BOURCART..		Géologie physique et géologie dynamique.
Mme JOLIOT-CURIE...	T	Physique générale et Radioactivité.
PLANTEFOL.....	T	Botanique.
CABANNES.....	T	Recherches physiques.
GRASSÉ.....	T	Zoologie (évolution des êtres organisés).
PREVOST.....		Chimie organique.
BOULIGAND.....	T	Application de l'analyse à la Géométrie.
CHAUDRON.....	T	Chimie.
WYART.....		Minéralogie.
TEISSIER.....	T	Zoologie.
MANGENOT.....	T	Biologie végétale.
P. AUGER.....	T	Physique quantique et relativité.
MONNIER.....		Physiologie générale.
PIVETEAU.....		Géologie.
ROCARD.....	T	Physique.
H. CARTAN.....		Calcul différentiel.
SCHAEFFER.....	T	Physiologie des fonctions.
LAFFITTE.....		Chimie (P. C. B.).
LERAY.....		Mécanique théorique des fluides.....
FAVARD.....		Calcul des probabilités et Physique-Mathématique.
COULOMB.....	T	Physique du globe.
Mlle COUSIN.....		Biologie animale (P. C. B.).
CHRÉTIEN.....		Analyse et mesures chimiques.
DRACH.....		Évolution des êtres organisés.
CHATELET.....	T	Arithmétique et théorie des nombres.
EPHRUSSI.....	T	Génétique.
WURMSER.....	T	Biologie physico-chimique.
KASTLER.....		Physique.
BAUER.....	T	Chimie-Physique.
RIVIÈRE.....		Géologie (P. C. B.).
GAUTHERET.....		Biologie végétale (P. C. B.).
LUCAS.....		Physique.
Max MORAND.....		Physique.
ARNULF.....		Optique appliquée.
A. THOMAS.....		Zoologie.
SOLEILLET.....		Physique.
FORTIER.....		Mécanique expérimentale des fluides.
DANJON.....	T	Astronomie.
FROMAGEOT.....		Chimie biologique.
LAPORTE.....		Physique générale et Radioactivité.

Secrétaire..... Ch. MONIER.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

A ma Mère,

A mon Père,

Modeste témoignage
de ma profonde gratitude.

A mon Maître,

Monsieur le Professeur LEBEAU,
Membre de l'Institut,
Commandeur de la Légion d'Honneur.

Hommage respectueux
en témoignage
de mon affectueuse reconnaissance.

CONTRIBUTION À LA MICROANALYSE
DES MÉLANGES DE COMPOSÉS TERNAIRES
OXYGÉNÉS VOLATILS

par Marcel BOIVIN.

INTRODUCTION.

Les déterminations qualitatives et quantitatives des carbures organiques et de leur mélange ont fait l'objet de nombreuses recherches qui ont conduit à des méthodes d'une application constante. Les unes font appel à des séparations d'ordre chimique et à des caractérisations par des réactifs appropriés ; les autres, au contraire, comprennent l'examen des propriétés physiques telles que : densité, indice de réfraction[1], désorption[2], distillation fractionnée[3], effet Raman[4], spectre infra-rouge[5], etc. Beaucoup plus récemment, la spectrométrie de masse[6] apporte une méthode séduisante par la très faible prise d'essai qu'elle utilise et par sa faculté de distinguer les différents isomères. Les publications relatives à cette dernière méthode ayant été introduites en France depuis peu, nous ne sommes pas en mesure d'affirmer si elle est d'un emploi général ou si, par exemple, il n'y aurait pas à craindre l'altération de certains produits dans la chambre d'ionisation.

Dans ce travail, nous nous sommes proposé, non pas de trouver une nouvelle méthode d'analyse, mais plutôt d'étendre la combustion eudiométrique, si précieuse pour la détermination des carbures gazeux purs ou de leur mélange, à des liquides volatils susceptibles d'être vaporisés dans des conditions telles qu'ils puissent être considérés comme des gaz parfaits.

Le fait de pouvoir opérer sur un produit ainsi gazéifié permet d'utiliser un procédé comparable à celui mis en œuvre par P. Lebeau et A. Damiens dans la méthode générale d'analyse des mélanges gazeux[7] dont nous rappelons brièvement le principe. Les carbures gazeux, séparés en séries homologues au moyen de réactifs, sont condensés dans l'air liquide et soumis à un fractionnement conduit de sorte que le mélange se trouve résolu en portions contenant un maximum de deux

---

(1) A. L. Ward et W. H. Fulweiler. — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **6**, p. 396-400, 1934.

(2) L. Küchler et O. G. Weller. — *Mikrochemie*, **26**, p. 44-53, 1939.

(3) Walter I. Podbielniak. — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **5**, p. 173, 1933.

(4) A. Andant. — 14e Congrès de Chimie industrielle, Paris, octobre 21, 7, 1934 ; et 2e Congrès mondial pétroles, sect. 2, Phys. chim. raffin., 147-150, 1937.

(5) J. Lecomte. — 2e Congrès mondial pétroles, sect. 2, Phys. chim. raffin., 151-162, 1937.

(6) H. W. Washburn, H. F. Wiley, S. M. Rock et E. Berry. — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **17**, p. 74, 1945.

(7) P. Lebeau et A. Damiens. — *Annales de chimie, 9e série*, **8**, p. 221-264, 1917.

constituants. On sait que, dans ces conditions, la méthode eudiométrique est applicable et ne comporte pas d'indétermination.

L'extension de ce procédé aux produits volatils a nécessité la mise au point de divers modes de séparation, et aussi une série de dispositifs permettant de réaliser l'évaluation des volumes gazeux sous faible pression avec une précision suffisante.

L'exposé de ce travail comporte :

Chapitre I. — *Microanalyse de carbures d'hydrogène.*

A. Appareils que nous avons dû imaginer afin de surmonter les nombreuses difficultés qui se sont présentées au cours de ce travail.

B. Appareil et mode opératoire fournissant des résultats satisfaisants pour l'analyse d'un carbure.

Chapitre II. — *Microanalyse sur les composés ternaires oxygénés.*

Quelques modifications permettant de doser l'oxygène dans les composés ternaires oxygénés.

Chapitre III. — *Microanalyse d'un mélange.*

Deux modes de fractionnement : la sublimation et la microdistillation fractionnée, destinés à donner un échantillon contenant au maximum deux homologues.

CHAPITRE PREMIER.

MICROANALYSE DE CARBURES D'HYDROGÈNE.

L'opération à réaliser peut être schématisée comme suit :

Dans un appareil étanche, introduire une quantité connue d'oxygène, volatiliser une faible quantité d'hydrocarbure, puis, par l'étude des différents facteurs : pression, volume, température, en déduire la quantité de carbure mise en œuvre. Provoquer ensuite la combustion du carbure et faire l'analyse des gaz de combustion.

Pour un mélange de deux carbures, les équations de combustion sont :

$$x\mathrm{C}_n\mathrm{H}_m + x'\mathrm{C}_{n'}\mathrm{H}_{m'} + \left[x\left(n+\frac{m}{4}\right) + x'\left(n'+\frac{m'}{4}\right)\right]\mathrm{O}_2$$

$$= (xn + x'n')\,\mathrm{CO}_2 + \left(\frac{xm}{2} + \frac{x'm'}{2}\right)\mathrm{H}_2\mathrm{O}$$

les quantités qui peuvent être mesurées sont :

$a = x + x' \ldots\ldots$ volume de carbure introduit.

$b = x\left(n+\frac{m}{4}\right) + x'\left(n'+\frac{m'}{4}\right) \ldots\ldots$ volume d'oxygène utilisé.

Il est encore égal à la différence entre l'oxygène introduit et l'oxygène restant après l'explosion.

$c = x\,n + x'\,n' \ldots\ldots$ volume de gaz carbonique formé par la combustion.

$d = x\left(1 + \frac{m}{4}\right) + x'\left(1 + \frac{m'}{4}\right) \ldots\ldots$ contraction entre le volume avant combustion et le volume après combustion, l'eau étant condensée.

Nous disposons de quatre équations et de six inconnues : x, x', n, n', m, m'; le problème semble donc impossible. Mais, en réalité, le nombre des inconnues est moindre. En effet, il est possible par une réaction chimique de séparer les carbures saturés des carbures éthyléniques et acétyléniques, les nombres n, m, et n', m' ne sont plus quelconques; d'autres part, il est vraisemblable que le carbure passant avec C_nH_m est le carbure homologue supérieur. Il ne reste donc plus que trois inconnues : x, x' et n (car m est connu en fonction de n). La quatrième équation constitue en quelque sorte une vérification.

ESSAIS PRÉLIMINAIRES.

La construction du premier appareil avait pour but de vérifier si un carbure assez lourd, mais suffisamment dilué dans l'oxygène, pouvait être considéré comme un gaz; la dilution ne devant toutefois pas être exagérée, afin que le carbure puisse être mesuré avec une précision suffisante.

Dans le tableau ci-dessous se trouvent mentionnés quelques carbures des séries grasse et aromatique pour lesquels, en regard de leur tension de vapeur à 20° (colonne A), sont indiquées la quantité d'oxygène nécessaire pour brûler complètement une molécule de carbure (colonne B) et celle qui donne au mélange placé sous la pression atmosphérique une tension partielle de carbure égale à sa tension à 20° (colonne C).

CARBURE.	TENSION (A).	(B).	(C).
	mm.	mol. O_2.	mol. O_2.
Pentane	414	8	0,835
Hexane	120	9,5	5,32
Heptane	35,5	11	20,4
Octane	10,4	12,5	72
Benzène	72	7,5	9,6
Toluène	21,2	9	35
o–xylène	10	10,5	75
m–xylène	6,4	10,5	121
p–xylène	16,4	10,5	45

Ce tableau montre que les dilutions nécessaires pour brûler de l'heptane et du toluène sont encore facilement réalisables. Dans le cas de l'octane et du xylène il n'en est plus de même. En effet, si nous mesurons 10 centimètres cubes d'oxygène, soit 0,44 millimolécule, il nous faudra prendre tout au plus $\frac{0,44}{72}$ millimolécule d'octane,

soit 0,7 milligr., quantité trop faible pour être mesurée avec une précision suffisante. Il est, en plus, à noter que les adsorptions par les parois lors du transfert du ballon mesureur dans l'eudiomètre, ainsi que les combustions incomplètes dues à l'énergie insuffisante de l'étincelle, pourraient produire des erreurs importantes.

Nous avons donc envisagé, non seulement d'introduire le carbure dans une enceinte contenant de l'oxygène sous pression réduite, mais de faire également la combustion dans cette enceinte à seule fin de ne jamais remettre le mélange carbure-oxygène sous la pression atmosphérique. La combustion complète du mélange est obtenue en faisant usage d'une spirale de platine chauffée électriquement.

Si nous appliquons ces nouvelles conditions à la combustion de l'octane, nous voyons que la quantité maximum que l'on peut volatiliser dans un eudiomètre de 200 cm³, c'est-à-dire jusqu'à obtenir la saturation, est de :

$$\frac{200\ \text{cm}^3}{22.400\ \text{cm}^3} \times \frac{10\ \text{mm. } 4}{760\ \text{mm.}} = 1{,}22 \cdot 10^{-4}\ \text{molécule.}$$

Or, la plus grande quantité compatible pour une combustion complète avec 10 centimètres cubes d'oxygène est de :

$$\frac{0{,}44}{12{,}5}\ 10^{-3} = 0{,}352\ 10^{-4}\ \text{molécule.}$$

Nous avons donc la possibilité :

1° De brûler avec un même volume d'oxygène environ six fois plus de carbure que dans l'exemple précédent, tout en n'introduisant que le tiers de la quantité saturante ;

2° De déterminer directement la quantité de vapeur d'eau par la différence entre la mesure du volume gazeux après combustion sous faible pression, c'est-à-dire l'eau étant vaporisée, et celle faite en transportant l'eudiomètre sur la cuve à mercure et en procédant à l'analyse des gaz séchés.

Pour que cette détermination soit exacte, il faut que l'eau de combustion soit entièrement vaporisée, donc sous une tension inférieure à celle de sa vapeur saturante (17 millim. 5 à 20°), ce qui correspond pour un eudiomètre de 200 centimètres cubes à un nombre de molécule d'eau de :

$$\frac{200\ \text{cm}^3}{22.400\ \text{cm}^3} \times \frac{17\ \text{mm. } 5}{760\ \text{mm.}} = 2{,}06\ 10^{-4}\ \text{molécule.}$$

Une molécule d'octane par oxydation donne 9 molécules d'eau, donc la quantité maximum de ce carbure qui puisse être brûlée en vaporisant complètement l'eau est de :

$$\frac{2{,}06 \times 10^{-4}}{9} = 0{,}229\ 10^{-4}\ \text{molécule.}$$

Cette limite est plus restrictive que celle correspondant à la quantité de carbure compatible avec une combustion complète ; néanmoins, nous pouvons envisager la mise en œuvre de 0,229 10^{-4} molécule, soit 2 milligr. 3.

Considérons l'équation de combustion d'un carbure :

$$x\ C_nH_m + x\left(n + \frac{m}{4}\right) O_2 = x\ n\ CO_2 + x\ \frac{m}{2}\ H_2O$$

Nous pouvons déterminer, les volumes étant proportionnels au nombre de molécules, les quantités :

x ..... volume de carbure introduit;

$x\left(n+\frac{m}{4}\right)$ volume d'oxygène utilisé (oxygène mis moins oxygène en excès);

$x\left(1-\frac{m}{4}\right)$ contraction eau vaporisée (volume après combustion moins volume avant combustion);

$x\left(1+\frac{m}{4}\right)$ contraction eau condensée (volume après combustion des gaz séchés moins volume avant combustion);

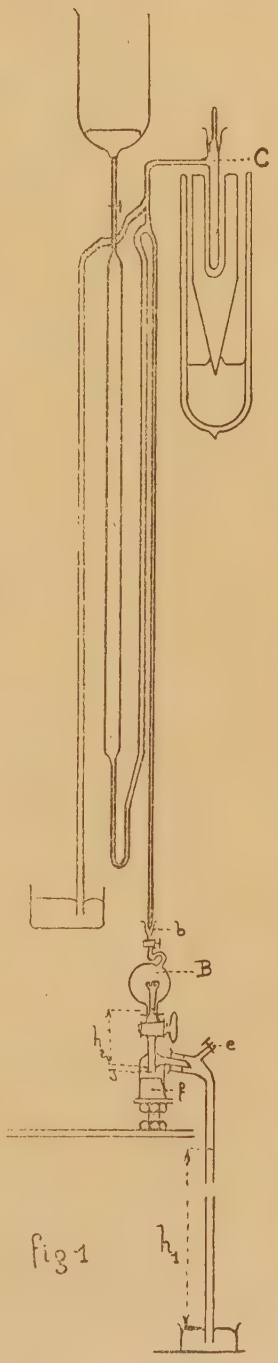
$x\,n$ ..... volume de gaz carbonique.

Toutes ces équations ne sont pas indépendantes, mais elles permettent de déterminer le volume moléculaire du carbure étudié, ainsi que la composition centésimale en carbone et hydrogène, et de vérifier la quantité d'oxygène utilisée.

L'appareil n° 1 (fig. 1), dans lequel nous avons cherché à réaliser l'application des principes précédents, était constitué par :

Un condenseur C contenant les carbures dont la température peut être réglée grâce à un cône d'aluminium plongeant dans la neige carbonique ou l'air liquide;

Un ballon jaugé de 200 centimètres cubes, B, démontable, dans lequel est disposée une spirale de platine. Ce ballon peut être mis en communication, par sa partie supérieure, avec la chute d'une trompe, à l'aide d'une petite cupule *b* comportant un rodage intérieur rendu étanche par du mercure. Il est supporté, à sa partie inférieure, par une cloche tubulée J; cette cloche, qui sert à l'introduction de l'oxygène par le tube central, est reliée, à l'aide du tube latéral, à une enceinte à pression variable munie d'un manomètre. Les variations de pression sont obtenues au moyen d'une pompe à palettes mise en relation avec la cloche par le robinet *e*. On peut ainsi, avant chaque mesure, amener le niveau du mercure au repère 200 centimètres cubes. La pression dans le ballon est égale à la pression donnée par le tube manométrique (pression atmosphérique moins h_1) diminuée de la hauteur h_2 correspondant à la différence entre le niveau du mercure au repère et celui du mercure dans la cloche. Toutes ces lectures de pression sont faites au moyen d'un cathétomètre.



Une opération pouvait donc être ainsi conduite :

Le ballon B, séché, porté sur la cuve à mercure, le bouchon de caoutchouc *f* étant enlevé et les robinets ouverts, est rempli de mercure. Le robinet supérieur est alors

fermé et une quantité d'oxygène voisine de 10 centimètres cubes introduite par le tube central de la cloche, après quoi le robinet inférieur doit être fermé et le bouchon de caoutchouc replacé dans son logement.

Le condenseur contenant les carbures étant refroidi dans la neige carbonique, et le vide fait à la trompe à mercure, on place le ballon jaugé à l'extrémité de la chute en s'aidant de la vis de calage, et le relie alors à l'extrémité inférieure du tube manométrique. La pression est réglée dans le tube jusqu'à ce que le niveau du mercure affleure au repère 200 centimètres cubes. Les hauteurs de mercure sont lues au cathétomètre. Puis une petite quantité de carbure est introduite dans le ballon à l'aide de la trompe à mercure, en ayant, au préalable, porté le condenseur à carbures à une température telle que la tension de ceux-ci soit de quelques millimètres de mercure. La pression est à nouveau réglée et mesurée. La différence entre les pressions permet de calculer la quantité de carbure. Après la combustion, obtenue par chauffage prolongé de la spirale, et lorsque l'équilibre thermique est atteint, une autre détermination de la pression est faite comme précédemment, ce qui donne le volume d'eau vaporisée. L'eudiomètre est alors isolé et porté sur la cuve à mercure; les gaz sont séchés, mesurés et analysés.

Exemple :

Combustion faite sur du benzène.

Les principales déterminations sont résumées dans le tableau ci-dessous dans l'ordre où elles ont été exécutées.

La colonne de droite représente le volume à 0° 760 millimètres du gaz considéré en supposant que ce dernier suive les lois des gaz parfaits. La pression atmosphérique indiquée est corrigée de l'erreur de dilatation du mercure et de la règle.

Ces différentes mesures sont faites, soit à la pression atmosphérique, soit sous une pression telle que les gaz occupent les 200 centimètres cubes de l'eudiomètre.

h_2 représente, en millimètres de mercure, la différence de pression entre le gaz de l'eudiomètre et celui du tube manométrique, et h_1 la différence entre le tube manométrique et l'atmosphère.

NATURE DU GAZ.	VOLUME.	TEMPÉRATURE DU GAZ.	PRESSION ATMOSPHÉRIQUE.	h_1.	h_2.	PRESSION SUPPORTÉE par le gaz.	VOLUME à 0°760mm.
	cm³.		mm.	mm.	mm.	mm.	cm³.
Oxygène introduit...	14,1	18°	760	–	–	760	13,27
Oxygène dans eudiomètre.....	200	18°	760	102	603,7	54,3	13,42
Oxygène + benzène..	200	18°	760	100,5	599,0	60,5	14,92
Volume après combustion, eau vaporisée.	200	22°	760,5	101,4	600,4	58,7	14,29
Volume après combustion, gaz séchés..	10,86	18°	760,7	–	–	760,7	10,22
Volume après action de la potasse.....	1,45	18°	760,7	–	–	760,7	1,36
Volume après action du pyrogallate de Na.....	0,03	18°	760,7	–	–	760,7	0,03

Volume de carbure introduit = volume (oxygène + carbure) moins volume oxygène :

$$14{,}92\ \text{cm}^3 - 13{,}42\ \text{cm}^3 = 1{,}50\ \text{cm}^3.$$

Volume eau de combustion = volume après combustion eau vaporisée moins volume de ce gaz séché :

$$14{,}29\ \text{cm}^3 - 10{,}22\ \text{cm}^3 = 4{,}07\ \text{cm}^3.$$

Volume de gaz carbonique = volume de gaz absorbé par la potasse :

$$10{,}22\ \text{cm}^3 - 1{,}36\ \text{cm}^3 = 8{,}86\ \text{cm}^3.$$

Volume d'oxygène utilisé = volume introduit moins volume restant après combustion :

$$13{,}27\ \text{cm}^3 - 1{,}45\ \text{cm}^3 + 0{,}03\ \text{cm}^3 = 11{,}85\ \text{cm}^3.$$

Détermination de la formule du carbure, soit n le nombre de molécules de carbure brûlé, x et y respectivement le nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène de la molécule :

$$nC_xH_y + n\left(x + \frac{y}{4}\right)O_2 = nx\,CO_2 + n\frac{y}{2}H_2O$$

$$n = \frac{1{,}5\ \text{cm}^3}{22.412\ \text{cm}^3}\ (1) \qquad nx = \frac{8{,}86\ \text{cm}^3}{22.412\ \text{cm}^3}\ (2)$$

$$n\frac{y}{2} = \frac{4{,}07\ \text{cm}^3}{22.412\ \text{cm}^3}\ (3) \qquad n\left(x + \frac{y}{4}\right) = \frac{11{,}85}{22.412\ \text{cm}^3}\ (4)$$

les équations (1) et (2) donnent $x = \frac{8{,}86}{1{,}50} = 5{,}9$, soit une erreur de 1,7 p. 100;

les équations (1) et (3) donnent $y = 2 \times \frac{4{,}07}{1{,}50} = 5{,}4$, soit une erreur de 10 p. 100.

la quantité d'oxygène nécessaire à la combustion aurait dû être de

$$1{,}50 \times \left(6 + \frac{6}{4}\right) = 11{,}25, \text{ soit une erreur de } \frac{60}{11{,}25} = 5{,}3 \text{ p. } 100.$$

Les tentatives faites en vue d'améliorer ces résultats ont porté sur l'utilisation de mélanges à richesse variée en carbures et dont la combustion était effectuée sous différentes pressions, toujours en présence d'un excès d'oxygène.

Le brassage des gaz a été également essayé. On le produisait par des déplacements alternés du niveau du mercure dans l'eudiomètre. Les résultats ne furent pas plus satisfaisants. Ces insuccès pouvaient être attribués au fait que le volume des carbures était mesuré par différence entre le volume total et le volume d'oxygène, donc avec une erreur pouvant être égale à la somme des erreurs. Nous avons été ainsi conduit au dispositif n° 2 comportant un mesureur à carbures.

APPAREIL N° 2.

Sur la canalisation joignant le condenseur à la trompe à mercure, nous avons intercalé en dérivation un mesureur tubulaire gradué en centimètres cubes, placé dans un thermostat et muni d'un manomètre.

Deux robinets, disposés sur la conduite reliant le condenseur à la trompe, de part et d'autre de la jonction avec le mesureur, permettent d'établir la communication de ce dernier avec le condenseur ou avec la trompe, ou de l'isoler du reste de l'appareil.

L'oxygène est introduit dans le ballon eudiomètre, placé sur la cuve à mercure. Le condenseur à carbures étant refroidi, l'appareil entier est vidé avec la trompe à mercure et l'eudiomètre mis en place. Le mesureur laissant un espace libre de 100 cm^3 est alors, par les jeux des robinets, relié uniquement au condenseur, la température de celui-ci, légèrement élevée, vaporise une petite quantité de carbure dont une partie se trouve emprisonnée par fermeture du robinet.

Par compression le carbure est amené à une pression suffisante pour être facilement mesurable, tout en étant assez loin de la saturation. La détermination de la pression, du volume et de la température permet d'évaluer la quantité de carbure. Le reste de la manipulation est effectué comme précédemment.

Cet appareil présentait, outre l'avantage de la mesure directe du carbure, celui de rendre possible la combustion de ce dernier au fur et à mesure de son arrivée dans l'eudiomètre, ce qui diminuait les pertes par volatilisation incomplète.

Les résultats ne furent que très légèrement améliorés. L'évaluation des pressions dans l'eudiomètre déduites de la mesure de deux hauteurs, c'est-à-dire de quatre lectures, avec des ménisques de mercure appartenant à des sections très différentes, pouvait être rendue en partie responsable des erreurs constatées; de plus, la manipulation de l'eudiomètre sur la cuve à mercure est une opération assez délicate, le décollement des bulles de gaz de sa paroi étant parfois difficile.

L'introduction et la mesure de l'oxygène dans l'appareil pouvaient être une cause d'erreur importante. Aussi avons-nous construit un nouvel appareil dans lequel ce gaz subissait ces opérations avec la même précision que celle obtenue pour les carbures.

APPAREIL N° 3.

Ce nouvel appareil (fig. 2) comprend :

— un condenseur C_1 contenant le mélange à analyser;

— un générateur à oxygène g_1 (décomposition thermique du permanganate de potassium);

— un mesureur m;

— une trompe à mercure pour l'introduction des différents gaz dans l'eudiomètre à manomètre n;

— une deuxième trompe à mercure servant à l'extraction des gaz en vue de leur analyse.

L'analyse est alors conduite comme suit :

Dans l'appareil entièrement vidé, par élévation de température du condenseur C_1 une certaine quantité de carbure est dirigée dans le mesureur, puis celui-ci est isolé à l'aide des robinets r_1, r_2, r_3. La valeur du volume du mesureur est amenée à une grandeur convenable et la lecture de la pression est faite au manomètre m_1. Le robinet r_1 étant ouvert, la trompe est utilisée à introduire le carbure dans l'eudiomètre.

En procédant de la même manière avec le générateur g_1, un excès d'oxygène est mesuré, puis introduit dans l'eudiomètre.

Le mercure de l'eudiomètre est mis à son trait de repère et la pression p est lue. L'hélice de platine est maintenue quelques minutes au rouge blanc puis, après avoir attendu que l'équilibre thermique soit atteint, le mercure est ajusté à nouveau à son trait de repère et la pression notée comme précédemment. Les gaz sont extraits

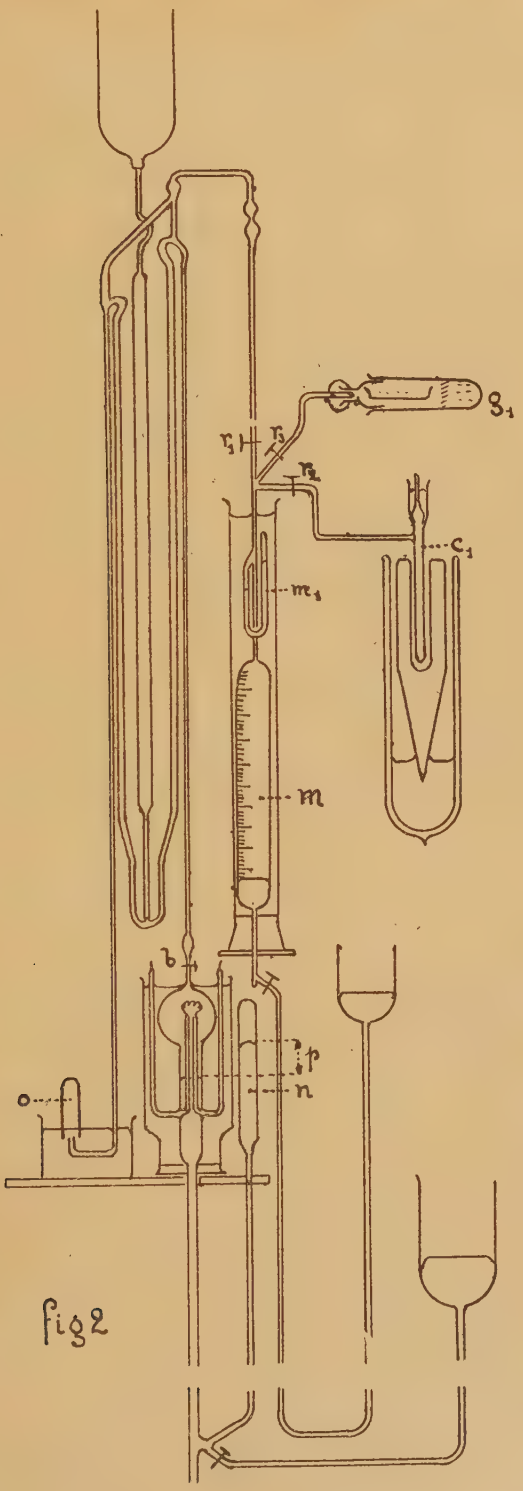


fig 2

de l'eudiomètre avec la pompe à mercure, recueillis sur une éprouvette, séchés sur acide sulfurique et analysés.

Cet appareil nous a permis de faire les essais suivants :

1° Introduction du carbure dans l'eudiomètre avant l'oxygène de telle façon que la pression soit très faible et que les pertes par condensation soient aussi réduites que possible;

2° Dégazage de l'hélice par chauffage préalable dans le vide;

3° Appréciation de la quantité de carbure en faisant plusieurs lectures sous des pressions différentes. Nous avons alors constaté que, même sous les faibles pressions, les carbures comme le benzène, le toluène, le cyclohexane, le méthylcyclohexane, ne suivent pas rigoureusement la loi de Mariotte. Nous avons tracé des courbes de l'écart à la loi de Mariotte en fonction de la pression. Il semblerait que l'on puisse résumer les phénomènes ainsi : aux très faibles pressions les parois du vase semblent jouer un rôle important, puis le gaz suit la loi de Mariotte et finalement se liquéfie;

4° L'extraction du carbure introduit dans le mesureur ne pouvait être quantitative : une certaine partie était absorbée et se désorbait lentement; il fallait plusieurs jours pour fixer définitivement le manomètre au zéro.

Nous avons alors pensé que la graisse des robinets pouvait être responsable de ce phénomène, bien qu'à aucun moment le carbure en contact avec elle ne soit à une pression voisine de la saturation.

Pour remédier à cet inconvénient, nous avons opéré l'évacuation du carbure par plusieurs balayages avec des quantités mesurées d'oxygène et en faisant à chaque fois un vide aussi poussé que possible. Les résultats ne furent pas acceptables.

5° La mesure de l'eau semble plus difficile encore que celle des carbures, probablement parce que le domaine d'influence des parois est très voisin du domaine de liquéfaction.

APPAREIL N° 4.

La précision dans la mesure des pressions a été augmentée par le remplacement du manomètre du mesureur m_1 de diamètre intérieur 4 millimètres par un autre de diamètre intérieur 6 millimètres.

Pour diminuer l'absorption de carbure par la graisse des robinets durant les compressions nécessaires à leur évaluation, nous avons interposé entre les robinets et le mesureur un siphon à mercure. Nous avons constaté que les pertes de carbure étaient plus faibles, mais non négligeables.

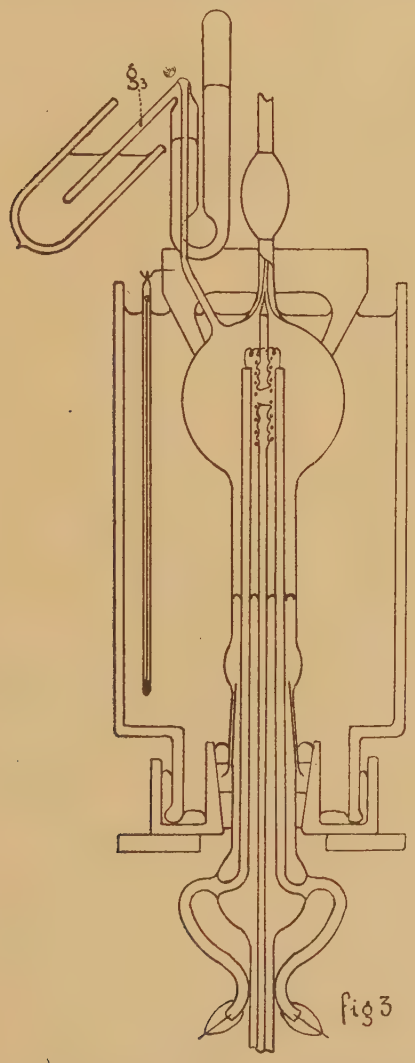
Cette expérience nous a indiqué que l'absorption de carbure devait surtout être causée par le robinet de l'eudiomètre *b*, parce que ce robinet est soumis aux pressions assez grandes, indispensables au déplacement des chapelets de mercure dans le tube capillaire. Nous avons essayé d'y substituer un pointeau de verre non graissé, commandé de l'extérieur par une longue tige entourée d'une garde de mercure (fig. 3). L'amélioration fut sensible et nous avons alors envisagé de remplacer tous les robinets de l'appareil par des valves.

Les premières valves choisies furent les valves en verre poreux recommandées par Stock[1].

---

[1] La chimie du bore, *Bulletin de la Société chimique de France*, 1932, t. 51, p. 697.

Pour que ces valves fonctionnent, il faut que le mercure ne puisse pas traverser le poreux; l'expérience nous a montré qu'il était alors nécessaire de broyer le verre le constituant à des dimensions telles que la poudre passe au tamis de 150 mailles au pouce. Avec ces dimensions (diminuées par le frittage du verre) la perte de charge due à la compression du gaz emprisonné dans le tube en U est suffisante pour liquéfier le carbure ou pour l'absorber par les parois du poreux.

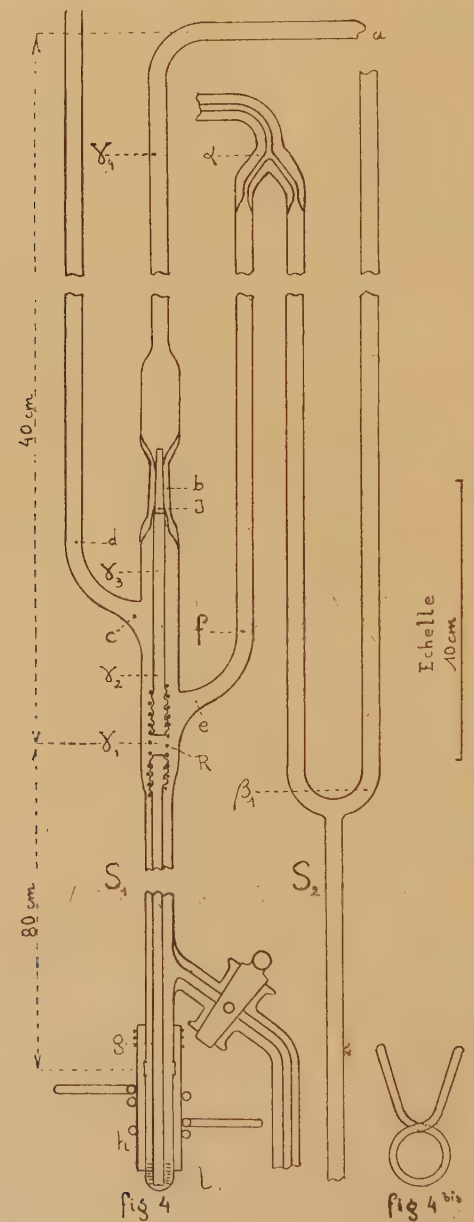


Les valves à poreux furent remplacées par des valves à flotteurs (Stock, *loc. cit.*), mais les résultats ne furent pas plus satisfaisants, probablement pour la même raison: lorsque les deux cônes viennent s'appliquer l'un sur l'autre, il reste une certaine quantité de gaz qu'il faut chasser à travers les interstices du rodage et cette compression apporte des troubles.

Le résultat satisfaisant fourni par l'utilisation de la soupape que nous avions dû imaginer lors de la suppression du robinet de l'eudiomètre nous apparut comme une amélioration à généraliser, ce qui fut réalisé dans l'appareil n° 5.

APPAREIL N° 5.

A la place du groupe de robinets du mesureur on disposa une soupape à trois voies à commande mécanique et une valve à mercure pouvant être bloquée par un robinet R_1 (fig. 4) et (fig. 12). Avec ce nouvel équipement les gaz circulent, sans condensation possible par compression, à travers des orifices trop petits.



Pour faciliter le passage du carbure du mesureur à l'eudiomètre, sans faire intervenir la trompe à mercure, un microcondenseur g_3 a été placé sur le manomètre de l'eudiomètre (fig. 3). Ce condenseur peut aussi servir à retirer l'eau de combustion et permettre ainsi sa mesure directe par lecture de la pression après combustion, l'eau étant vaporisée, et par une lecture faite immédiatement après, l'eau étant condensée. Il est à remarquer qu'il y a une différence essentielle avec les expériences précédentes où la mesure des gaz, eau condensée, se faisait à la pression atmosphérique.

On a observé que le carbure était retenu très rapidement et très efficacement dans le condenseur g_3 parce que la pression est toujours très faible, la totalité du gaz étant condensable. Il n'en est pas de même pour l'eau de combustion, car la pression de gaz restant est d'environ 20 millimètres de mercure et dix heures deviennent nécessaires pour atteindre l'équilibre. Le deuxième inconvénient de ce petit condenseur est qu'il s'oppose à la combustion totale des gaz qu'il renferme si l'on ne pratique pas de très nombreux brassages par variation de pression dans l'eudiomètre.

Pour le calcul de la quantité de vapeur d'eau, l'application de la formule de Van der Walls n'apporte pas la précision désirée.

Nous avons donc abandonné la méthode physique de la mesure de la vapeur d'eau : les gaz de combustion passent dans un condenseur à — 80°; seule l'eau est retenue. Lorsque tous les gaz sont extraits, l'eau est dirigée sur un tube contenant un réducteur, lequel dégage alors une quantité correspondante d'hydrogène.

Nous avions pensé tout d'abord employer, à cet effet, l'hydrure de calcium, ainsi qu'il a été indiqué par Hackspill et d'Huart[1]. Malheureusement, nous n'avons pu nous procurer, dans les circonstances actuelles, un hydrure de pureté suffisante pour être employé à des essais de ce genre.

Le produit dont nous disposions était impur, très poreux et retenait énergiquement une partie des gaz.

Nous avons utilisé ensuite le calcium, le potassium et le sodium. Pour ces trois métaux les résultats sont satisfaisants et nous avons décidé de nous en tenir au métal le plus facile à obtenir pur dans le laboratoire : le sodium.

A partir de ce moment, l'appareil et le mode opératoire n'eurent à subir que des petites modifications, parmi lesquelles nous citerons :

1° L'eudiomètre fut muni d'un rodage, à seule fin de pouvoir remplacer facilement l'hélice chauffante. Nous avons alors constaté qu'un rodage normalisé, rodé à nouveau avec de l'émeri très fin et lubrifié avec de la graisse à vide, laissait encore passer une appréciable quantité d'eau. C'est pourquoi nous avons adopté un dispositif permettant de le noyer complètement dans le produit pour joint désigné sous le nom de «piscéine».

2° L'enveloppe du mesureur fut munie d'une pompe à circulation d'eau et d'un dispositif de réglage de température entre 0° et 40°, en vue de la mesure du coefficient de dilatation des vapeurs de carbure; cette donnée nous était utile pour le calcul du volume de carbure à 0° sous la pression normale. Par la suite, pour diminuer la durée de l'analyse, nous avons préféré maintenir le mesureur à une température constante d'environ 20° et amener ensuite, par le calcul, tous les autres gaz à cette température et sous la pression normale. Cette méthode présente, outre la

[1] *Bulletin de la Société chimique de France*, 1924, t. 35, p. 800.

rapidité, l'avantage d'être plus précise. En effet, non seulement les gaz sur lesquels portent les calculs sont connus et voisins de l'état parfait (gaz carbonique, oxygène et hydrogène), mais les écarts de température sont très faibles car, durant leur analyse, ces gaz sont à une température très voisine des 20° maintenus pendant la mesure du carbure.

3° Dans les expériences de combustion de carbure nous avons toujours observé un déficit en oxygène pouvant aller jusqu'à 0,7 cm^3 (à 0°,760 mm).

En vue de reconnaître d'où pouvait provenir cette erreur, nous avons évalué l'oxygène au moyen du mesureur, comme précédemment.

Nous l'avons introduit dans l'eudiomètre, et, sans faire rougir l'hélice de platine, nous l'avons extrait et mesuré sur la cuve à mercure avec un étalon Baudin. La correspondance entre les deux façons de faire la mesure est satisfaisante; mais il n'en est plus de même si l'expérience est répétée en faisant rougir l'hélice de platine : le déficit en oxygène devient de 0,5 à 0,7 cm^3 (0°, 760 mm).

On était en droit de penser que l'atmosphère de l'eudiomètre contenait des traces de matières combustibles introduites au cours des manipulations. Afin de les éliminer, nous avons répété l'opération plusieurs fois de façon absolument identique en faisant rougir l'hélice de platine, puis extrait et mesuré les gaz; le déficit s'est toujours maintenu entre 0,5 et 0,7 cm^3.

Dans ces conditions, seule la fixation de l'oxygène par la vapeur de mercure ou par du mercure imprégnant la spirale pouvait être la cause de cette erreur par défaut. Cette hypothèse s'imposait d'autant plus que la surface interne de l'eudiomètre se recouvre, après plusieurs opérations, d'un enduit jaune semblable à l'oxyde de mercure. Il s'ensuit que la mesure de l'oxygène n'apporte plus de données analytiques et qu'il devient dès lors inutile de mesurer avec précision l'oxygène introduit. Une mesure sommaire permet de se rendre compte si ce gaz est en excès.

4° Il est indispensable d'avoir toujours du mercure très sec.

A cet effet, immédiatement avant son introduction dans les trompes ou récipients divers, ce métal passe dans un laveur à acide sulfurique.

Dans le cas de rodages rendus étanches par le mercure, le passage des traces d'humidité est évité par l'emploi d'une couche d'huile de ricin.

Mode opératoire.

Le mode opératoire définitivement adopté peut être schématisé comme suit :

Dans un appareil entièrement sous vide, on volatilise quelques milligrammes d'hydrocarbure par élévation progressive de la température. Les vapeurs sont dirigées dans une enceinte thermostatique à volume variable, comportant en outre un manomètre; par l'étude des différents facteurs : pression, volume, température, la quantité de carbure prélevé est évaluée et conduite, à l'aide d'une trompe à mercure, dans un eudiomètre. Puis un excès d'oxygène est introduit dans l'eudiomètre et la combustion du carbure est provoquée par une hélice de platine portée au rouge blanc. Les gaz de combustion passent dans un condenseur refroidi par de la neige carbonique, l'eau est retenue et les autres gaz sont extraits et analysés. Par action du sodium sur l'eau on obtient l'hydrogène correspondant qui est extrait et mesuré.

Connaissant le volume du carbure, ceux du gaz carbonique et de l'hydrogène, il devient possible de déterminer quantitativement deux carbures homologues.

Description de l'appareil.

Condenseur à carbures (fig. 5). — Il est réalisé en verre cristal. Le rodage a pour angle au sommet 12°. Le polissage en est terminé avec de la potée d'émeri 40 minutes. Ce rodage non graissé est étanche à l'air et à l'humidité lorsque sa garde de mercure est recouverte d'huile de ricin.

A l'intérieur du condenseur, la dessiccation est assurée par un granulé de sulfate de calcium préalablement desséché dix heures à 250° (driérite)[1]. Ce dessiccateur est contenu dans une petite boîte en toile de nickel maintenue à 20 millimètres du fond du condenseur par un agitateur de verre surmonté d'une tête plate.

Le condenseur est porté à la température désirée à l'aide d'un cône d'aluminium dont la pointe est plus ou moins enfoncée dans un mélange réfrigérant. Un couple thermoélectrique est placé dans une cavité au voisinage du condenseur.

Générateur à oxygène (fig. 6). — L'oxygène est produit par décomposition thermique du permanganate de potassium. Le sel est placé dans un tube de pyrex

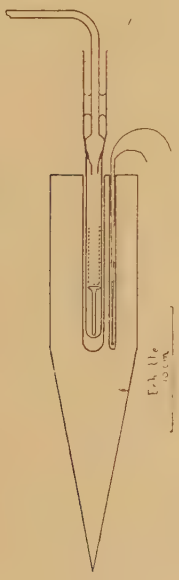
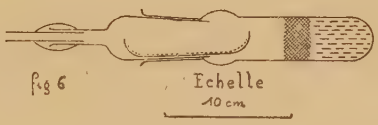


Fig 5



de 35 millimètres de diamètre sur 180 millimètres de longueur, muni d'un rodage graissé. (Cette partie de l'appareil peut être graissée car elle n'est jamais en contact avec les carbures, dont elle est protégée par la valve à mercure S_2 (fig. 4). Une nacelle garnie d'anhydride phosphorique est disposée dans le générateur pour assurer la dessiccation du gaz. La liaison entre le verre pyrex de ce générateur et le tube de cristal de la soupape S_2 est réalisée avec de la cire de Golaz.

---

(1) W. A. Hammond et James R. Withrow. — *Ind. and Eng. Chem.*, **25**, p. 653 et 1112, 1933. W. A. Hammond. — *J. Chem. Education*, **12**, p. 445-446, 1935.

Mesureur (fig. 7). — Son volume est de 100 centimètres cubes; la graduation en est vérifiée par pesée du mercure déplacé, le ménisque étant dans le même sens que lorsque l'appareil est en fonctionnement, il n'y a pas à tenir compte d'une correction de ménisque.

Le mesureur est enveloppé par une chambre d'eau, ce liquide pouvant être mis en mouvement par une poire en caoutchouc à deux soupapes.

L'ensemble du mesureur est maintenu par un support en bois convenablement adapté.

Manomètre (fig. 8). — Le manomètre est constitué par des tubes de cristal de diamètre intérieur 13,6 mm et 6 millimètres soudés bout à bout. Le tube *c d e f* étant de petit diamètre est plus facile à courber et sa présence empêche les gaz, dissous dans la partie sous pression, de diffuser peu à peu vers la région de vide barométrique.

Pour faciliter le remplissage, les parties *a b* et *c d*, *e f* et *g h* sont en lignes droites.

La longueur des tubes et la quantité de mercure doivent être telles que les ménisques soient toujours dans la région bien calibrée des tubes, tout en donnant un espace mort le plus faible possible. (L'espace mort est le volume laissé au-dessus de la division zéro du mesureur.)

Construction du manomètre. — La section moyenne du gros tube est déterminée par pesée de mercure.

Les tubes de cristal, soigneusement lavés et séchés, sont façonnés suivant le schéma de la figure 8.

L'appareil est ensuite nettoyé avec un mélange sulfonitrique bouillant (acide sulfurique de densité 1,83 : 75 p. 100; acide azotique de densité 1,38 : 25 p. 100), puis lavé vingt fois à l'eau distillée bouillante.

Après égouttage et passage à l'étuve, la dessiccation finale est obtenue par plusieurs balayages avec de l'air filtré et séché, réalisés avec un appareil à vide. Puis le tube est rempli jusqu'en *k* avec du mercure purifié et distillé.

Le manomètre est ensuite disposé dans un four cylindrique, comme il est représenté sur la figure 9, la branche *e h* étant à un niveau inférieur à la branche *a d*, le point *l* étant le point le plus haut.

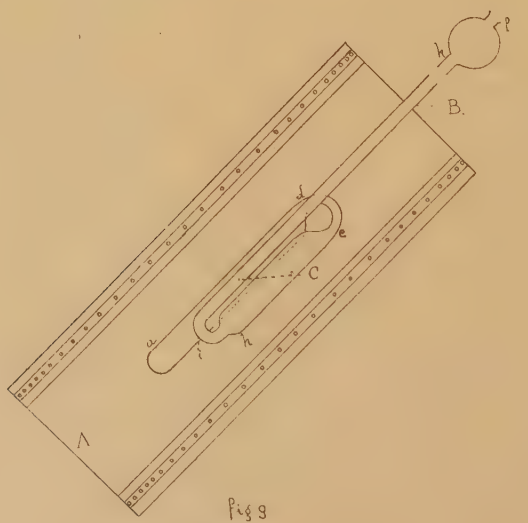


Fig 9

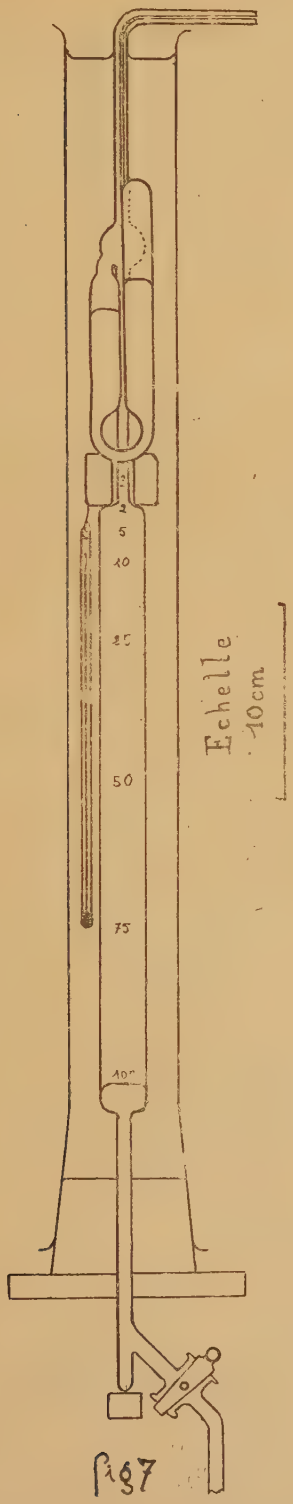


Fig 7

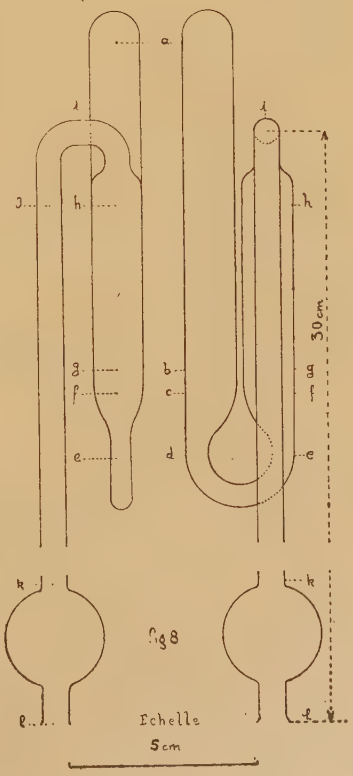


Fig 8

Le four est chauffé lentement jusqu'à 350° et, au moyen d'une petite flamme déplacée du point *a* vers le point *d*, on porte le mercure à l'ébullition. Lorsque tous les gaz occlus sont accumulés en *d*, le manomètre est incliné autour de l'axe A B de façon que le point *e* soit au-dessus du point *d*. Le mercure de la branche *d e* est porté à l'ébullition et les gaz se réunissent en *e*. Le four est alors tourné autour de l'axe C (axe horizontal perpendiculaire à l'axe de symétrie du cylindre), la branche *i k* faisant 45° avec l'horizontale, le point *l* étant dirigé vers le sol, il est nécessaire de placer un récipient sous l'orifice *l* pour recueillir le mercure. La branche *e h* est chauffée comme l'avait été *a d*. Les orifices A et B du four sont obturés avec de l'amiante cardée et le four est refroidi lentement. L'excès de mercure de la branche *e h* est vidé, l'appareil coupé au point *i* et soudé sur le mesureur avec un chalumeau à oxygène-oxyde de carbone.

Remarque. — Nous avons rejeté la présence de l'hydrogène dans la flamme du chalumeau pour ne pas introduire dans l'appareil de la vapeur d'eau qu'il serait impossible de chasser : ni par le vide car le mercure en montant dans la branche *e h* emprisonnerait l'eau, ni par chauffage car la grande quantité de chaleur absorbée par le mercure crée au refroidissement une différence de température qui casse l'appareil, quelles que soient les précautions prises pour le calorifuger. Nous avons, en effet, constaté que du cristal ayant subi un lavage prolongé au mélange sulfonitrique et porté quelques heures en contact avec du mercure bouillant devient très fragile. Il est quand même recommandé de faire l'appareil en cristal, et non en pyrex, parce que les ménisques de mercure se détachent plus nettement.

Lorsque l'appareil est construit, le manomètre doit indiquer une pression atteignant au maximum 2 à 3 centièmes de millimètre pour le vide fourni par une pompe à diffusion.

Soupape à mercure (fig. 4). — La soupape est réalisée conformément au schéma de la figure 4. La partie femelle du rodage résulte de la déformation du verre, à chaud, à l'aide d'un triangle de laiton de 1 millimètre d'épaisseur, d'angle au sommet 12°, maintenu à l'extrémité d'une tige métallique de 4 millimètres de diamètre. La partie mâle est constituée par une tige de cristal de 5 millimètres de diamètre, usée à l'angle voulu sur une meule en grès à eau. Les deux parties sont ensuite rodées ensemble avec de l'émeri une minute, puis terminées avec de l'émeri dix minutes, puis quarante minutes.

Le ressort R permet au rodage de pouvoir se centrer et, par son élasticité, il applique plus efficacement le cône J sur son siège. Pour le fixer à la tige de cristal, nous avons soudé sur celle-ci un petit fil du même verre, suivant une hélice du même pas que lui. La fin de l'hélice se termine par une goutte de verre pour qu'il ne puisse se visser trop profondément.

Sur la tige métallique, un fil de fer brasé et nickelé (pour éviter l'attaque du mercure) réalise le même moyen de fixation à son extrémité.

En *g* le tube de caoutchouc est ligaturé et en *h* l'étanchéité est assurée par deux pinces à ressort (fig. 4 et 4 *bis*).

La distance *e g* est de 80 centimètres pour que le point *g* soit toujours à une pression plus grande que la pression atmosphérique.

Pour éviter que le mercure obture les tubes, il faut que les jonctions *d c* et *e f* ne comportent pas de parties horizontales.

Eudiomètre (fig. 10). — Le corps de l'eudiomètre est constitué par un ballon

pyrex de 250 centimètres cubes auquel nous avons soudé un rodage normalisé n° 5, le volume total jusqu'en δ_1 est de 340 centimètres cubes. Ce volume est nécessaire pour que le carbure y soit sous une faible pression et ne puisse être absorbé par le mercure lors du passage du carbure du mesureur dans l'eudiomètre.

L'appareil est fixé sur son support de fer au moyen d'un bouchon de caoutchouc *b*.

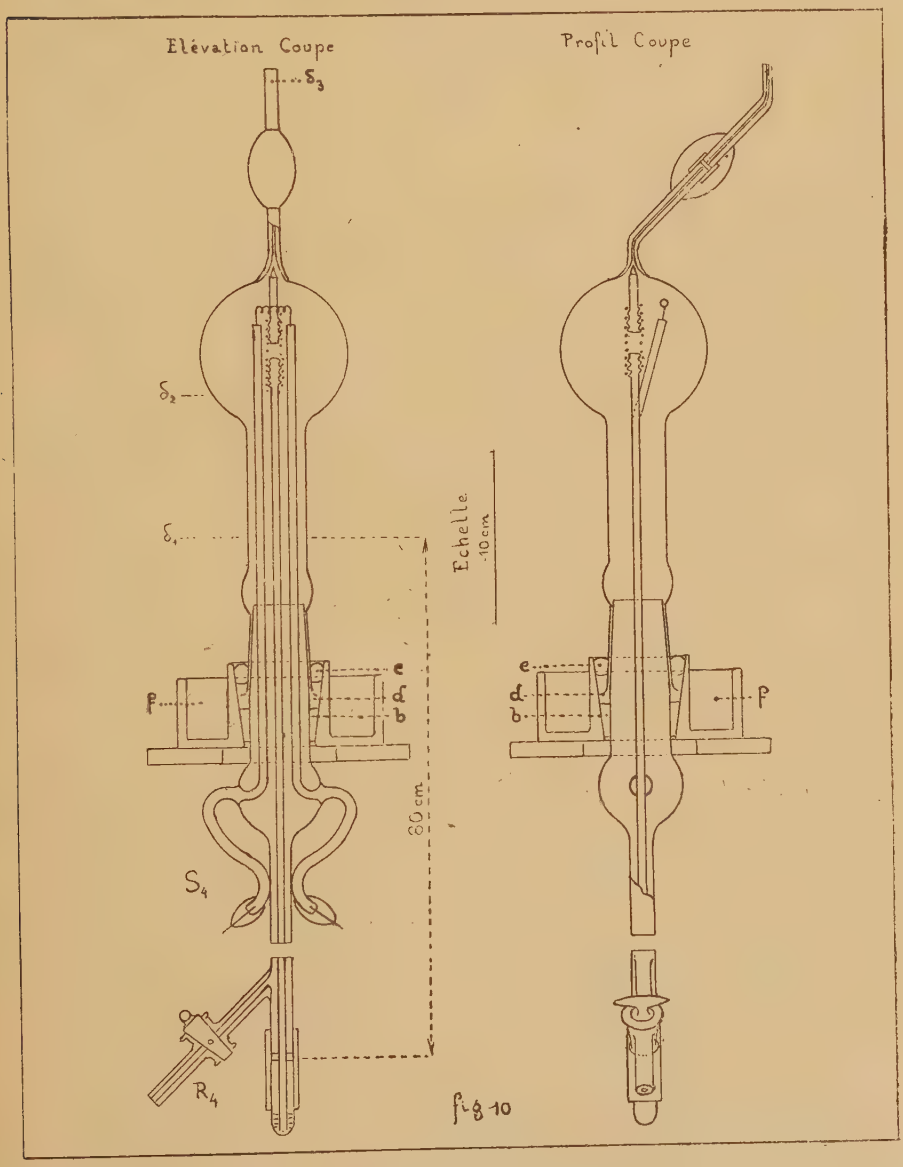


fig 10

L'étanchéité est obtenue à l'aide d'une graisse caoutchoutée que l'on place sur le rodage, puis avec de la piscéine que l'on coule en *d* et finalement par une garde de mercure *e*. La trompe de Sprengel est reliée directement à l'eudiomètre par un joint à la cire de Golaz, les deux capillaires sont mis bout à bout, un petit tube de fer de 5 millimètres de longueur recouvre le joint et empêche la cire de pénétrer dans

le capillaire pendant le modelage de celle-ci. L'axe de l'eudiomètre ne doit pas se trouver dans le prolongement de la chute de la trompe à mercure, mais décalé de 80 millimètres environ, pour permettre un démontage facile du ballon.

La combustion est provoquée par un fil de platine de 3/10 de millimètre de diamètre, enroulé en hélice, ayant une résistance de 1,4 ohm; une différence de potentiel de 6 volts est suffisante pour porter le fil au rouge blanc. Le fil de platine a ses deux extrémités enroulées sur deux gros fils de tungstène soudés au tube de pyrex d'amenée de courant. Ces tubes sont remplis de mercure et, à leurs extrémités inférieures, les fils de jonction sont maintenus avec de la cire de Golaz. La soupape est du type de celle précédemment décrite.

Pour changer l'hélice on procède ainsi :

1° Retirer le mercure du récipient *e*;

2° Emplir le récipient *f* avec de l'eau bouillante;

3° Faire fondre la cire du joint *g*;

4° Lorsque la piscéine est fondue, séparer le ballon de l'eudiomètre en ayant au préalable décollé le rodage par une rotation de 90°.

Canalisations, condenseur à eau et générateur d'hydrogène. — Le condenseur C_2 est un tube de cristal ayant 3 millimètres de diamètre intérieur (fig. 11). Le siphon *s* sert au passage du mercure provenant de la trompe T_1 ou de la soupape S_1, tout

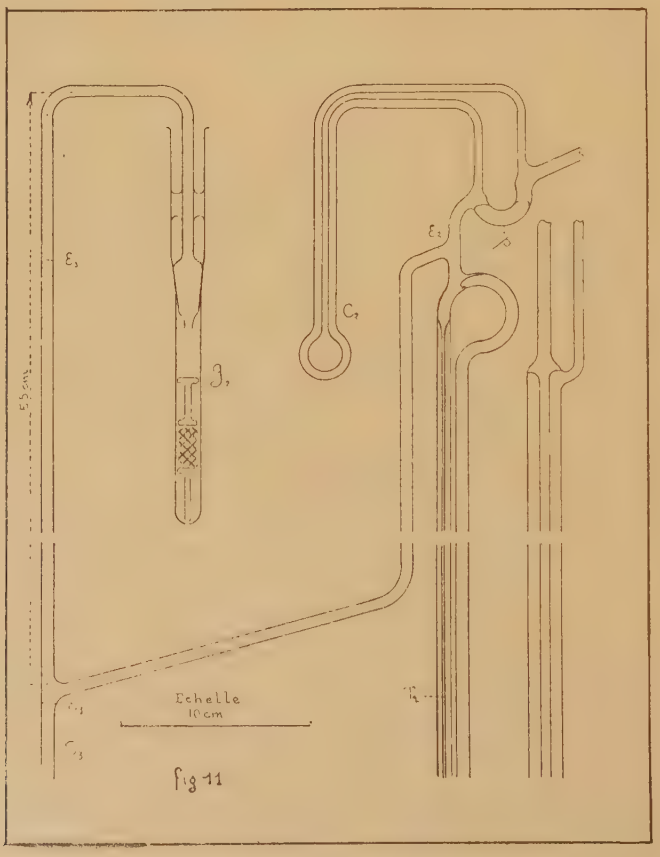


fig 11

en obligeant les gaz à passer dans le condenseur. Le générateur d'hydrogène g_2 est formé par un tube de cristal réalisé de la même façon que le condenseur à carbures. Un petit agitateur légèrement aplati maintient le métal à 30 millimètres du fond, un petit couvercle de verre empêche les projections de soude dues à une réaction trop vive.

Tubes de caoutchouc. — La construction de l'appareil doit être effectuée de telle manière que les tubes de caoutchouc et les liaisons verre-caoutchouc soient toujours sous une pression plus grande que la pression atmosphérique, c'est-à-dire que ces jonctions doivent être placées à 80 centimètres au-dessous de la surface libre la plus basse du mercure.

Trompes à mercure. — Le mercure alimentant les trompes doit être préalablement desséché par passage dans un bain sulfurique (fig. 12). Il est pratique de munir chaque trompe de deux pinces à vis : l'une destinée au réglage, l'autre à la fermeture ou à l'ouverture.

Étalonnage de l'appareil.

Mesureur.

Vérification de la graduation. — Le mesureur est rempli de mercure jusqu'au trait 0 centimètre cube. Le tube de caoutchouc est séparé de son tube de verre en δ, un récipient taré y est placé et le mercure est pesé après chaque division de la graduation. Le ménisque étant dans la même position durant la vérification que pendant la mesure effective d'un gaz, il n'y a pas à faire de correction de ménisque.

Détermination de l'espace mort. — L'espace mort *e m* est le volume compris entre la graduation 0 centimètre cube du mesureur et la position α du mercure dans les deux valves S_1 et S_2, le manomètre étant en équilibre sous une pression nulle.

Pour faire cette détermination, l'appareil est complètement vidé de ses gaz par la trompe à vapeur de mercure reliée en B. Le mesureur est rempli de mercure jusqu'à la graduation 0 centimètre cube. La soupape S_1 est fermée jusqu'en γ_4, son pointeau appliqué sur son siège.

Par chauffage de g_1 avec une petite flamme, de l'oxygène est introduit dans l'espace mort du mesureur en quantité telle que le manomètre indique la pression maximum qu'il est possible de lire, le mercure de S_2 est amené à la position α. Le robinet R_1 est fermé. Après un repos de dix minutes, la température Θ_2^{0K} est notée, ainsi que la pression p_2 en millimètres de mercure, compte tenu de la correction de capillarité.

L'eudiomètre et le condenseur g_2 sont isolés, puis le mercure de S_1 est descendu en γ_1; les gaz extraits par la trompe T_2 sont recueillis sur une éprouvette et mesurés dans une jauge graduée; soit V le volume mesuré, Θ_3^{0K} la température de l'éprouvette et p_3 la pression en millimètres de mercure, compte tenu de la correction de dilatation d'échelle et de mercure.

Le volume mort est celui du volume V amené dans les conditions Θ_2^{0K}. p_2.

$$\text{Volume mort} = V^{cm3} \cdot \frac{p_3}{p_2} \cdot \frac{\Theta_2^{0K}}{\Theta_3^{0K}}.$$

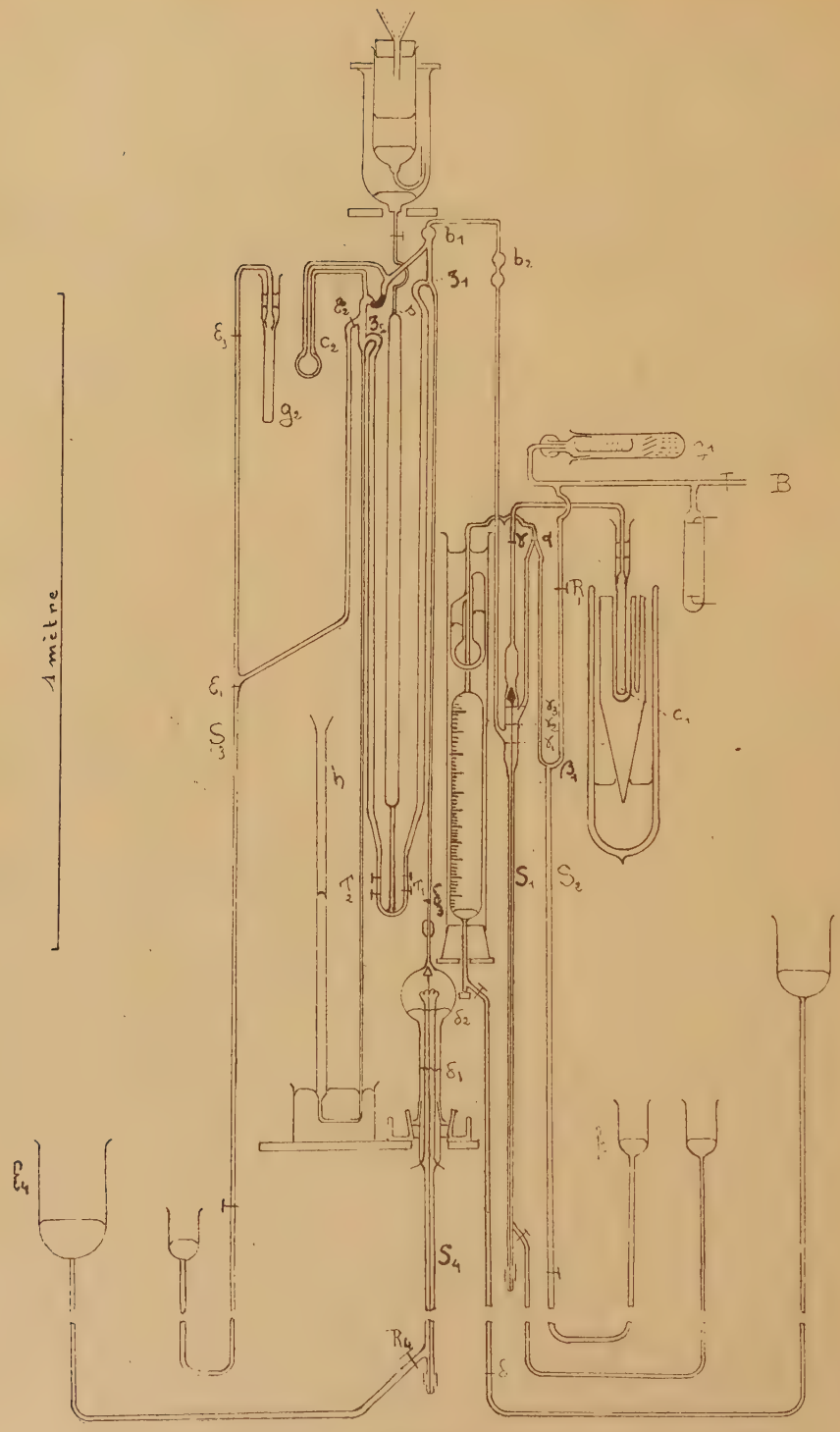


Fig. 12.

Il faut déduire du volume mort le volume dû au déplacement du mercure dans le manomètre. Si d est le diamètre du tube en centimètres (déterminé par pesée de mercure avant la construction du manomètre), la variation de volume en centimètres cubes est :

$$V_{cm3} = \frac{p_2^{(mm.)}}{2 \times 10} \times \frac{\pi d^2\,(cm.)}{4}.$$

Le volume de l'espace mort en centimètres cubes :

$$em_{cm3} = V^{cm3} \cdot \frac{p_3^{(mm.)}}{p_2^{(mm.)}} \cdot \frac{\Theta_2^{ok}}{\Theta_3^{ok}} - \frac{p_2^{(mm.)}}{2 \times 10} \cdot \frac{\pi d^2\,(cm.)}{4}.$$

Pour notre appareil le volume de l'espace mort est de 7 centimètres cubes.

Corrections à apporter aux mesures.

1° De volume. — Le déplacement du mercure dans le manomètre augmente le volume de l'appareil d'une quantité proportionnelle à la pression lue (en millimètres) :

$$V_{cm3} = \frac{p_2^{(mm.)}}{2 \times 10} \cdot \frac{\pi d^2\,(cm.)}{4}$$

2° De pression.

a. *Capillarité*[1].

Corrections à ajouter.

DIAMÈTRE DU TUBE.	HAUTEUR DU MÉNISQUE EN CENTIMÈTRE.							
	0,04	0,06	0,08	0,10	0,12	0,14	0,16	0,18
cm.	cm.	cm.	cm.	cm.	cm.	cm.	cm.	cm.
0,4	0,083	0,122	0,154	0,198	0,237			
0,5	0,047	0,065	0,086	0,119	0,145	0,180		
0,6	0,027	0,041	0,056	0,078	0,098	0,121	0,143	
0,7	0,018	0,028	0,040	0,053	0,067	0,082	0,097	0,113
0,8		0,020	0,029	0,038	0,046	0,056	0,065	0,077
0,9		0,015	0,021	0,028	0,033	0,040	0,046	0,052
1,0			0,015	0,020	0,025	0,029	0,033	0,037
1,1			0,010	0,014	0,018	0,021	0,024	0,027
1,2			0,007	0,010	0,013	0,015	0,018	0,019
1,3			0,004	0,007	0,010	0,012	0,013	0,014

Il est avantageux de tracer la courbe de la correction à faire en fonction de la hauteur du ménisque pour le diamètre du tube du manomètre.

---

(1) *Handbook of Chemistry and Physics*, 22° édition, 1937-1938 (Chemical Rubber Publishing C° p. 1442).

b. *Dilatation*[1].

Corrections à retrancher aux lectures faites avec un baromètre à mercure dont l'échelle est graduée sur du laiton pour ramener les lectures à 0°.

TEMPÉRATURE °C.	HAUTEUR OBSERVÉE (en mm).				
	740	750	760	770	780
10	1,21	1,22	1,24	1,26	1,27
11	1,33	1,35	1,36	1,38	1,40
12	1,45	1,47	1,49	1,51	1,53
13	1,57	1,59	1,61	1,63	1,65
14	1,69	1,71	1,73	1,76	1,78
15	1,81	1,83	1,86	1,88	1,91
16	1,93	1,96	1,98	2,01	2,03
17	2,05	2,08	2,10	2,13	2,16
18	2,17	2,20	2,23	2,26	2,29
19	2,29	2,32	2,35	2,38	2,41
20	2,41	2,44	2,47	2,51	2,54
21	2,53	2,56	2,60	2,63	2,67
22	2,65	2,69	2,72	2,76	2,79
23	2,77	2,81	2,84	2,88	2,92
24	2,89	2,93	2 97	3,01	3,05
25	3,01	3,05	3,09	3,13	3,17
26	3,13	3,17	3,21	3,26	3,30
27	3,25	3,29	3,34	3,38	3,42
28	3,37	3,41	3,46	3,51	3,55
29	3,49	3,54	3,58	3,63	3,68
30	3,61	3,66	3,71	3,75	3,80

Remarque. — Il y aurait lieu de tenir compte de la correction de dilatation pour les lectures de pression faites au cathétomètre ; en réalité, elle est négligeable dans les conditions de l'expérience parce que, d'une part, la colonne mesurée est beaucoup plus courte (35 mm au lieu de 760 mm) et que, d'autre part, le cathétomètre a été gradué à 15°.

Marche d'une analyse.

1° Séchage préliminaire (fig. 12). — Toutes les communications entre les différentes parties de l'appareil étant ouvertes, l'appareil est vidé à l'aide d'une trompe à vapeur de mercure placée en B. Pendant cette opération, un bain d'huile est mis sous g_2 de manière à porter la température du sodium à 90° (ou du calcium à 150°). Cette opération a pour objet de dégazer le métal. Le vide est apprécié par la mesure de l'espace sombre de Hittorf obtenu dans une ampoule à électrodes alimentée par une bobine de Ruhmkorff.

[1] *Handbook of Chemistry and Physics*, 22e édition, p. 1425.

L'appareil est laissé quelques heures dans cet état pour que l'anhydride phosphorique de la nacelle du générateur g_1 et le sodium du générateur g_2 puissent le sécher. L'air sec introduit en B permet d'établir la pression atmosphérique dans tout l'appareil. On opère lentement afin que le mercure du manomètre ne choque pas trop rudement la paroi de ce dernier.

2° Introduction des carbures à analyser. — Les carbures à analyser, préalablement séchés, sont placés dans le condenseur c_1 dans lequel est disposé un panier en toile de nickel rempli avec des granulés de sulfate de calcium séchés dix heures à 250° (driérite). Du mercure recouvert d'huile de ricin forme joint étanche dans le godet surmontant le rodage.

c_1 est refroidi à une température telle que les carbures aient une tension inférieure au 1/1.000 de millimètre de mercure. L'appareil est vidé d'air pendant que le condenseur g_2 est maintenu à 90° (ou 150° s'il est garni avec du calcium).

Les robinets B et R_1 sont fermés; le mercure de S_2 est monté jusqu'en α, celui de S_1 jusqu'en γ_2 et celui de S_3 jusqu'en ε_2.

3° Analyse d'une prise d'essai. — Le niveau du mercure du volumètre étant placé à la graduation 100 centimètres cubes, le condenseur c_1 est porté lentement à une température telle que le manomètre indique une pression de 3 à 5 millimètres de mercure. Le réglage de la température se fait aisément, ainsi qu'il a été dit plus haut, en plongeant plus ou moins profondément le cône d'aluminium dans le mélange réfrigérant. Le mercure de la soupape S_1 est monté jusqu'en γ_3, puis le condenseur c_1 est refroidi au maximum; après quoi le mercure est monté jusqu'en γ_4 et la soupape de S_1 fortement appliquée sur son siège.

Pour utiliser la soupape S_1, il suffit de serrer les deux bras des pinces à ressort (fig. 4 et 4 *bis*) et de déplacer verticalement l'extrémité L en la tournant entre les doigts de manière que la tige se serre dans le ressort R si elle n'en était pas arrêtée par une butée.

Le niveau étant ajusté en α par les deux branches de S_1 et de S_2, le mesureur est maintenu pendant quinze minutes à une température constante Θ alors que l'eau de la jaquette thermostatique est continuellement brassée; la pression est ensuite lue au cathétomètre.

Pour cela, il est nécessaire que le manomètre soit éclairé en lumière parallèle ou que les rayons par trop obliques soient éliminés; ces conditions sont réalisables en plaçant, à la hauteur du ménisque, un papier dont la partie supérieure est noire et la partie inférieure translucide [1].

On détermine, pour chaque branche du manomètre, la différence de hauteur entre les parties inférieure et supérieure du ménisque.

Le mesureur étant toujours maintenu à la même température Θ, le volume est amené à 75 centimètres cubes, le mercure ajusté en α et, après un équilibre de quinze minutes, la pression est lue comme précédemment. Les lectures sont ensuite faites de la même manière pour les divisions 50, 25, 10, 5, 2 et 0 centimètre cube jusqu'au voisinage de la saturation. Le mercure est alors amené à la graduation 100 centimètres cubes.

Avant de faire passer les carbures dans l'eudiomètre, il est bon de vérifier que celui-ci est parfaitement vide. Il faut chasser complètement le mercure qui se trouve dans le capillaire de la trompe T_1. La soupape S_4 est abaissée et le robinet R_4

(1) H. Bouasse. — Construction, description et emploi des appareils de mesure et d'observation, Delagrave, 1935, p. 257.

ouvert lentement; l'eudiomètre est complètement rempli, ainsi que le capillaire jusqu'en δ_3. S'il y avait une bulle de gaz, elle se trouverait chassée, la goutte de mercure qui la retiendrait serait arrêtée par la boule b_1. Elle passerait dans le siphon s et tomberait dans la trompe T_2. Le vide est fait avec cette trompe et le mercure qui était en équilibre en z_1 et z_2 est chassé en pinçant énergiquement le tube de caoutchouc placé au-dessus de la pince à vis la plus haute. Le récipient f_4 est abaissé de façon à amener le niveau du mercure en δ_1, puis le robinet R_4 est fermé. Le mercure de S_1 est abaissé jusqu'en γ_1 et celui du mesureur est monté lentement jusqu'à la graduation o cm³. Lorsque les gaz se sont écoulés, le mercure de S_1 est monté jusqu'en α. Il n'y a pas lieu de procéder à l'extraction complète du carbure au moyen de la trompe T_1. Cette opération se révèle plutôt néfaste, car le gaz en contact avec la grande surface de mercure offerte par le chapelet de la trompe a plutôt tendance à s'y adsorber. Les carbures laissés dans l'espace mort et dans la canalisation sont retirés quantitativement lors du passage de l'oxygène du mesureur dans l'eudiomètre. Étant alors dilués, ils sont sous une pression partielle plus faible, donc moins facilement absorbables par les parois de verre ou de mercure.

Par un jeu convenable des récipients à mercure, on abaisse le niveau de S_2 à β_1 de manière à obturer très légèrement le conduit, et donne au mesureur le volume maximum (100 cm³), R_1 étant ouvert. On chauffe le générateur g_1 pour introduire dans le mesureur une quantité d'oxygène supérieure d'environ 1,5 cm³ au volume nécessaire.

La connaissance de la quantité d'oxygène utilisé n'est pas indispensable ; cependant il y a lieu de faire la lecture de la pression, tout au moins d'une façon approximative, afin de savoir s'il y a un excès d'oxygène par rapport à la quantité nécessaire pour la combustion.

Le mercure de S_1 est abaissé très lentement en γ_1. La pression d'oxygène devant être assez forte (environ quinze fois celle du carbure), le mercure se trouve souvent projeté dans la boule b_2. Le mesureur est mis à o centimètre cube pour chasser le maximum d'oxygène et l'hélice de platine est chauffée au rouge blanc pendant dix minutes. Les gaz restant dans la canalisation sont alors envoyés dans l'eudiomètre à l'aide de la trompe T_1, l'hélice étant maintenue au rouge blanc. Les gouttes de mercure, en traversant l'eudiomètre, brassent énergiquement le gaz.

Le niveau est toujours maintenu entre δ_1 et δ_2 par purge du mercure en excès à travers le robinet R_4.

Lorsque la canalisation est complètement vidée, la soupape S_4 est appliquée sur son siège, la trompe T_1 est arrêtée, l'excès de mercure de z_1 est chassé et celui de S_1 est monté jusqu'en α. L'hélice est maintenue au rouge blanc pendant dix minutes, puis le courant est coupé. Le condenseur C_2 est refroidi par un mélange neige carbonique-acétone sur la plus grande hauteur possible. Pour la condensation de l'eau, la température est choisie de manière que la tension de vapeur de l'eau soit négligeable et que celle du gaz carbonique soit notable.

Les tensions de ces différents corps sont les suivantes :

CO_2.		H_2O.	
−140° ...	0 mm. 431	−90° ...	0 mm. 00007
−130° ...	2 mm. 31	−80° ...	0 mm. 0004
−120° ...	9 mm. 81	−70° ...	0 mm. 00194

Ce tableau montre que — 78° convient particulièrement bien pour cette séparation.

En ouvrant S_4 et R_4, le gaz est chassé vers le condenseur C_2. Le mercure de S_4 est projeté dans la boule b_1 en même temps qu'une partie passe par le siphon s et de là dans la chute de la trompe T_2. Une certaine quantité de gaz se trouve ainsi emprisonnée, qu'il faut refouler dans le condenseur C_2.

Un tube à entonnoir h de 6 à 8 millimètres de diamètre intérieur est fixé par un tube de caoutchouc en T_2, du mercure est versé par l'entonnoir de manière que son niveau dans la chute de T_2 atteigne ε_2. En abaissant f_4, le niveau de mercure est établi en δ_1. Le robinet R_4 est fermé. Le tube à entonnoir h est retiré, une éprouvette à gaz coiffant très largement la sortie de la pompe T_2 est mise à sa place.

Les gaz non condensables sont extraits lentement (en deux heures); lorsque la pression est devenue très faible, les gaz résiduels sont chassés de l'eudiomètre en établissant le niveau en δ_3 et l'extraction est poussée au maximum.

4° Analyse des gaz non condensables. — Les gaz non condensables recueillis dans l'éprouvette sont analysés sur la cuve à mercure. Le volume initial, la température et la pression sont mesurés, puis le gaz est traité avec 2 à 3 dixièmes de centimètre cube de potasse de densité 1,38 jusqu'à volume constant, la pression et la température étant notées à nouveau. Une vérification doit montrer que le gaz restant est totalement absorbable par le pyrogallate de potassium, sauf un résidu de 0,02 à 0,03 cm^3. Pour chaque mesure de volume, la jauge graduée doit être complètement plongée dans le mercure pendant dix minutes; pour la lecture, la jauge doit être tenue par l'intermédiaire d'un isolant thermique assez épais, ne pas être trop rapidement amenée à la pression atmosphérique et ne pas être soumise au rayonnement trop intense d'une lampe d'éclairage.

5° Détermination de l'eau de combustion. — Nous avons indiqué précédemment que la quantité d'eau serait déterminée par mesure du volume d'hydrogène résultant de sa décomposition par le sodium ou le calcium. Pour cela, le niveau de S_3 (fig. 11 et 12) est abaissé en ε_1, un condenseur à neige carbonique-acétone est placé autour de g_2 : le mélange réfrigérant montant suffisamment haut pour que l'eau soit condensée à l'état de glace avant d'atteindre le métal alcalin. Le condenseur C_2 est ensuite amené à la température ambiante. Après trente minutes de contact, le niveau du mercure est établi en ε_3 et le mélange réfrigérant retiré de g_2. Après une attente de deux heures, il y est replacé. Trente minutes après, le mercure de S_3 est abaissé en ε_1 et l'hydrogène, extrait par T_2, est recueilli sur une éprouvette. Une opération semblable est recommencée avec la différence suivante : durant l'extraction d'hydrogène le générateur g_2 est porté à 90°.

On évalue le volume de l'hydrogène avec les précautions habituelles.

Cette première opération étant terminée, on peut procéder à l'analyse de la fraction suivante par le même processus opératoire.

Remarque. — Le carbure sous faible pression peut être assimilé à un gaz, mais il ne suffit pas de faire la mesure sur un seul volume, la limite $\frac{PV}{T}$ n'étant pas constante pour une même masse de gaz. Aux faibles pressions, les parois du vase doivent intervenir et aux fortes pressions l'attraction des molécules entre elles n'est plus négligeable. Il est donc nécessaire de prendre comme limite du produit PV celle où ces deux erreurs sont les plus faibles. Nous tracerons donc la courbe, en fonction

de la pression, du volume de gaz supposé parfait amené (par le calcul) dans les conditions 760 millimètres, température Θ du volumètre pendant les mesures du carbure, et nous prendrons comme valeur du volume de gaz le maximum de cette valeur.

Ne connaissant pas le coefficient de dilatation du carbure, nous maintenons la température Θ du mesureur constante et nous amenons, par le calcul, les volumes de gaz de combustion à cette température.

Exemple : analyse de méthylcyclohexane pur. — Il est commode de présenter les calculs sous forme de tableau.

Pour déterminer la pression, il faut faire la différence de cote entre les sommets et les bases des ménisques, ajouter au sommet de chaque ménisque la correction de capillarité (page 27) et retrancher l'une de l'autre ces deux cotes corrigées, d'où la disposition suivante :

CÔTÉ SOUS VIDE.			CÔTÉ SOUS PRESSION.			PRESSION.
SOMMET du ménisque.	BASE du ménisque.	HAUTEUR du ménisque.	SOMMET du ménisque.	BASE du ménisque.	HAUTEUR du ménisque.	
V	V'	h	P	P'	h'	π
$373^{mm}28$	$373^{mm}28$	0	$339^{mm}46$	$333^{mm}80$	$1^{mm}16$	
+ $0^{mm}00$ correction de capillarité.			+ $0^{mm}08$ correction de capillarité.			
$373^{mm}28$			$339^{mm}54$			$= 33^{mm}64$

Le volume occupé par le carbure est égal au volume lu sur la graduation du mesureur auquel on ajoute le volume de l'espace mort (pour notre appareil : 7 cm^3) et le volume dû au déplacement du mercure dans le manomètre (pour notre appareil, le diamètre étant de 13,6 mm, la correction est de 0,0732 cm^3 par millimètre de pression lue). La température est maintenue constante à 3/10 de degré près.

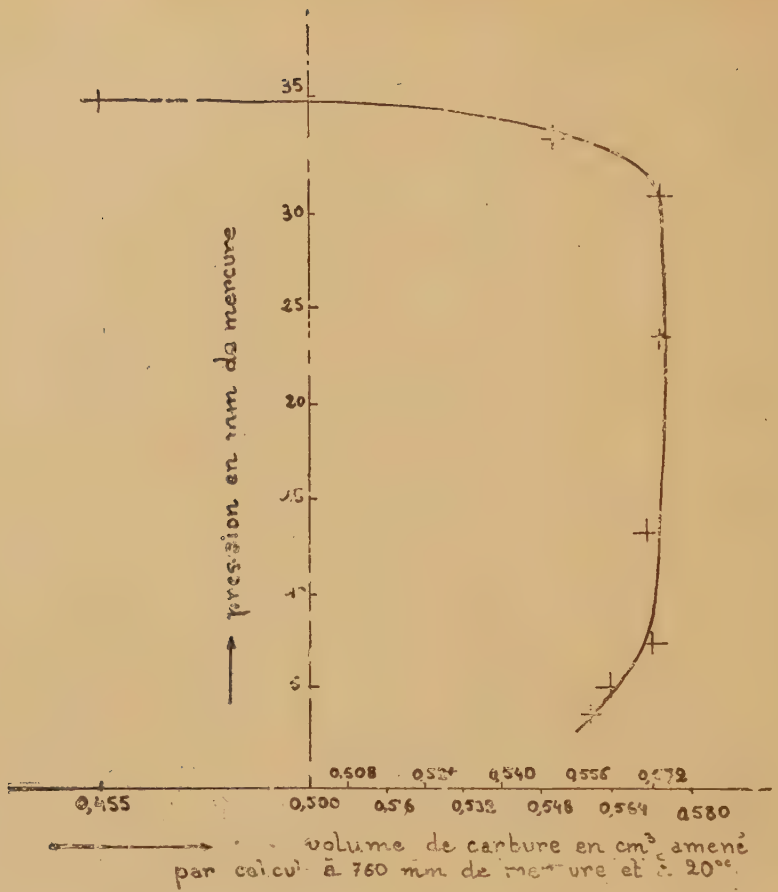
La dernière colonne du tableau de la page 33 est le volume calculé du gaz supposé parfait à la température du mesureur, la courbe de ce volume en fonction de la pression passe par un maximum qui correspond au volume de carbure introduit.

Gaz de combustion.

	VOLUME du GAZ.	TEMPÉRATURE du GAZ.	PRESSION LUE au baromètre.	TEMPÉRATURE de la GRADUATION.	CORRECTION de DILATATION.	PRESSION RÉELLE.	VOLUME à 760 MM. 20° C.
	cm^3						
Gaz totaux.....	5,57	19°	752,0	19°	− 2,32	749,7	5,49
Gaz sans CO^2...	1,49	19°	752,0	19°	− 2,32	749,7	1,47
Gaz sans O^2....	0,02	19°	752,0	19°	− 2,32	749,7	0,02
Hydrogène.....	2,03	18°	757,0	18°	− 2,2	754,8	2,02

Méthylcyclohexane pur.

V.	V'.	*h*.	P.	P'.	*h'*.	π.	θ^{ok}.	vol. lu.	vol. mano.	vol. corrigé.	vol. à 760,293^{ok}.	OBSERVATIONS.
358,46	358,46	0	354,41	353,16	1,25							
+ 0			+ 0,09									
358,46			354,50			3,96	293^{ok}	100	0,3	107,3	0,559	
359,16	359,16	0	353,56	352,40	1,16							
+ 0			+ 0,07									
359,16			353,63			5,53	293^{ok}	70	0,4	77,4	0,563	
360,14	360,14	0	352,60	351,26	1,34							
+ 0			+ 0,09									
360,14			352,69			7,45	293^{ok}	50	0,5	57,5	0,572	
363,00	363,00	0	349,74	348,57	1,17							
+ 0			+ 0,08									
363,00			349,82			13,18	293^{ok}	25	1,0	33,0	0,572	
368,10	368,10	0	344,60	342,40	1,20							
+ 0			+ 0,08									
368,10			344,68			23,42	293^{ok}	10	1,7	18,7	0,574	
371,80	371,80	0	341,00	339,80	1,20							
+ 0			+ 0,08									
371,80			341,08			30,72	293^{ok}	5	2,2	14,2	0,574	
373,28	373,28	0	339,46	338,30	1,16							
+ 0			+ 0,08									
373,28			339,54			33,64	293^{ok}	3	2,5	12,5	0,552	
373,40	373,40	0	338,30	337,12	1,18							
+ 0			+ 0,08									
373,40			338,38			36,02	293^{ok}	0	2,6	9,6	0,455	
382,86	382,86	0	329,94	328,76	1,18							Oxygène.
+ 0			+ 0,08									
382,86			330,02			52,84	293^{ok}	100	3,8	110,8	7,72	



Les résultats analytiques consignés dans le tableau de la page 32 s'explicitent ainsi :

Volume de gaz carbonique obtenu par combustion du méthylcyclohexane

$$5{,}49\ \text{cm}^3 - 1{,}47\ \text{cm}^3 = 4{,}02\ \text{cm}^3$$

ce qui correspond à une quantité de carbure de :

$$\frac{4{,}02}{7} = 0{,}574\ \text{cm}^3 \text{ à } 760\ \text{mm. } 20°\ \text{C.}$$

Le volume d'hydrogène étant de 2,02 cm³ correspond à une quantité de carbure de :

$$\frac{2{,}02}{3{,}5} = 0{,}577\ \text{cm}^3 \text{ à } 760\ \text{mm. } 20°\ \text{C.}$$

Le volume de carbure mesuré est de : 0,578 cm³ à 760 mm. 20°C.

Conclusion. — La détermination de la formule d'un carbure est possible par cette méthode avec une erreur relative de l'ordre de 1 p. 100 en opérant sur une prise d'essai de 0,6 $\text{cm}^3 \times \frac{98\ \text{gr.}}{22.400\ \text{cm}^3} = 0{,}0026$ g. La durée d'une expérience est de vingt-quatre heures, mais il est possible, avec un même appareil, de faire deux déterminations en même temps, la soupape S_1 isolant complètement l'eudiomètre du mesureur, on peut procéder à la mesure d'un carbure pendant que la première partie est en combustion.

CHAPITRE II.

MICROANALYSE SUR LES COMPOSÉS TERNAIRES OXYGÉNÉS.

La détermination de l'oxygène sur un composé ternaire oxygéné peut être réalisée par la connaissance du volume de ce gaz nécessaire à la combustion totale, à condition qu'il n'y ait pas de combinaison parasite avec un autre corps comme le mercure.

Soit un corps de formule $C_nH_mO_p$ dont l'équation de combustion est :

$$x\,C_nH_mO_p + x\left(n + \frac{m}{4} - \frac{p}{2}\right)O_2 = x\,n\,CO_2 + x\,\frac{m}{2}\,H_2O$$

les inconnues sont x, n, m et p.

Les données quantitatives possibles sont :

$a = x$ ...volume de composé vaporisé;

$b = x\left(n + \frac{m}{4} - \frac{p}{2}\right)$ volume d'oxygène utilisé;

$c = x\,n$ ...volume de gaz carbonique;

$d = x\,\frac{m}{2}$ ...volume d'eau.

L'exposant p se calcule par l'équation :

$$\frac{a}{2}p = c + \frac{d}{2} - b.$$

Il est fonction de la quantité de gaz carbonique et d'eau mesurée. Cette détermination présente donc en partie les inconvénients des dosages par différence ; aussi les mesures devront-elles être faites avec une précision plus grande.

Nous nous sommes donc attaché dans les expériences qui vont suivre à éviter l'oxydation du mercure pendant la combustion et à faire des déterminations plus précises, d'où les quelques modifications ci-après :

Eudiomètre. — Au cours des précédentes manipulations, nous avions été conduit à éliminer le condenseur tubulaire placé sur l'eudiomètre et à provoquer alors la combustion du carbure au cours de son introduction dans ce dernier, mais le mercure servant alors à effectuer ce déplacement se trouve en partie pulvérisé sur la spirale chaude, d'où son oxydation. Il nous fallait donc éviter au maximum l'utilisation de la trompe et protéger la spirale. Pour atteindre ce double but, l'hélice chauffante (en platine rhodié à 10 p. 100) fut recouverte par un petit cylindre de quartz et un petit condenseur (fig. 13), en forme de Dewar, fut soudé sur le ballon de l'eudiomètre, en vue de déplacer par condensation les carbures, tout en évitant les canalisations capillaires.

Le ballon de l'eudiomètre eut son volume porté à 500 centimètres cubes pour permettre la mise en jeu de quantités plus importantes de gaz.

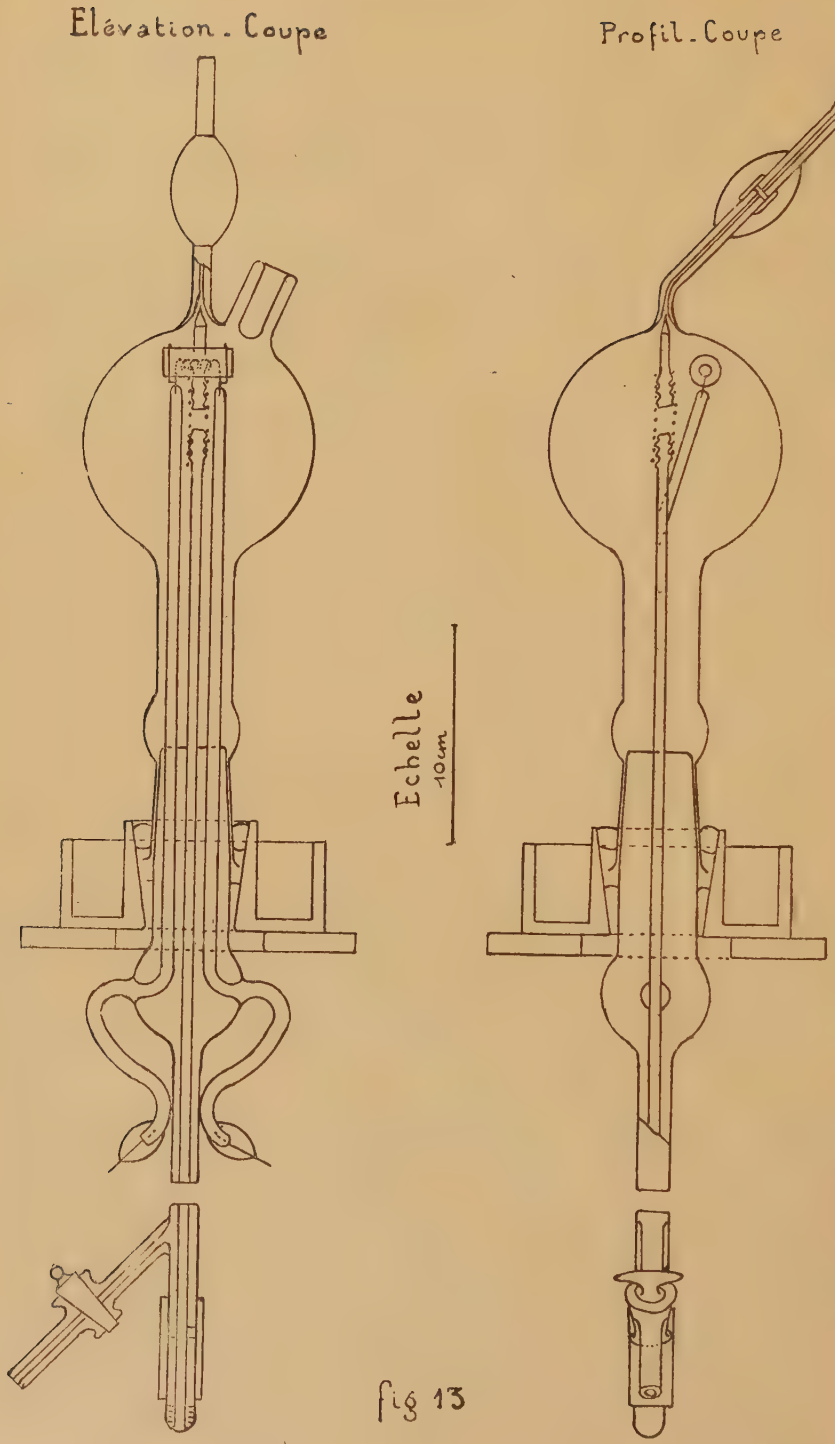


fig 13

Mesureur (fig. 14). — Le mesureur est constitué par une série de sphères de volumes décroissants, choisies de telle sorte que le volume laissé au gaz varie environ en progression géométrique en fonction du nombre de sphères. Les tubes de jonction ayant une section quinze fois plus faible que celle de l'ancien mesureur, la précision sur la lecture du volume s'en trouve augmentée notablement. L'étalonnage fut exécuté conformément au mode opératoire décrit à la page 27. Les écarts maxima que nous avons trouvés entre trois déterminations ont été de 0,5 gr. de mercure pour le volume total de 165 centimètres cubes et de 0,1 gr. pour les petits volumes de 10 centimètres cubes.

Nous pouvons donc considérer que la précision sur la mesure du volume est bien supérieure à celle qui nous est nécessaire.

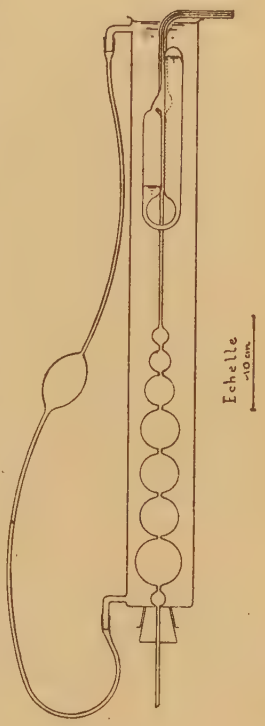


Fig. 14.

Manomètre. — Le diamètre intérieur du tube le constituant fut porté à 15,7 mm et, pour éviter les erreurs dues à des réfractions parasites, le thermostat fut construit avec des glaces à faces parallèles.

Marche d'une analyse.

L'opération est conduite dans ses grandes lignes comme dans l'appareil précédent. Le produit à analyser est, après son évaluation dans le mesureur, déplacé dans l'eudiomètre par condensation dans le micro-Dewar soudé sur lui, puis l'oxygène est mesuré avec le même dispositif. Pendant l'introduction de cet oxygène dans l'eudiomètre, le carbure est solidifié pour éviter les pertes possibles par adsorption par les gouttes de mercure existant dans l'appareil. Après introduction de la totalité de l'oxygène, l'eudiomètre est obturé et la spirale de platine est portée électriquement à 150°, à seule fin de volatiliser, sans l'oxyder, le mercure qui la recouvre ainsi que son capuchon de quartz, puis la combustion est effectuée par plusieurs chauffes de la spirale au rouge blanc. Après combustion, l'eau est retenue à — 80° dans le micro-Dewar, les gaz sont brassés par élévations et abaissements successifs du niveau du mercure dans l'eudiomètre, puis ils sont extraits à la trompe; l'eau est ensuite condensée sur le sodium et l'hydrogène dégagé est mesuré.

Analyse précise des gaz de combustion. — Les gaz non condensables recueillis dans l'éprouvette sont analysés sur la cuve à mercure. Pour éviter les transvasements inutiles, on emploie directement une éprouvette graduée. Il est indispensable que l'éprouvette coiffe au moins sur une longueur d'un centimètre le tube de sortie des gaz et que l'espace compris entre le tube de sortie et l'éprouvette soit d'au moins 5 millimètres, à seule fin que la vitesse du mercure soit assez faible pour que le gaz puisse se décanter sans être entraîné (fig. 15).

Les gaz recueillis dans l'éprouvette sont mesurés sur la cuve à mercure. Pour avoir une précision plus grande dans les mesures, nous avons abandonné le procédé habituel, qui consiste à faire coïncider sur un même plan la surface libre du mercure de

l'éprouvette et de la cuve, et à lire le volume ainsi délimité. La lecture est en effet assez difficile parce que l'appréciation doit se faire entre une graduation visible et une graduation cachée par le mercure, ce qui revient finalement à faire une extrapolation par rapport à la division précédente. Il nous a semblé plus simple d'amener le ménisque de l'éprouvette à une division exacte et de mesurer la différence de pression avec l'atmosphère, d'où le mode opératoire suivant : l'éprouvette, placée sur la cuve à mercure, est maintenue verticale à l'aide d'une pince montée sur un support à crémaillère. Le niveau supérieur du ménisque est amené à une division exacte de la graduation choisie à une hauteur d'environ 20 millimètres au-dessus de la surface du mercure de la cuve (fig. 16). Lorsque l'équilibre de température est réalisé, c'est-à-dire lorsque le ménisque de l'éprouvette est fixe, il est alors amené exactement sur la division la plus proche à l'aide de la crémaillère, d'une part, et d'un microscope de grossissement 12, équipé d'un oculaire à réticule, monté sur une colonne graduée, d'autre part. Comme pour la mesure des niveaux dans le manomètre différentiel, il est nécessaire de les protéger de la lumière oblique à l'aide d'un papier noir collé sur une plaque translucide (Bouasse, *loc. cit.*). Les niveaux supérieur et inférieur du ménisque sont mesurés. La température de l'air au voisinage de l'éprouvette est repérée. Puis la cote du

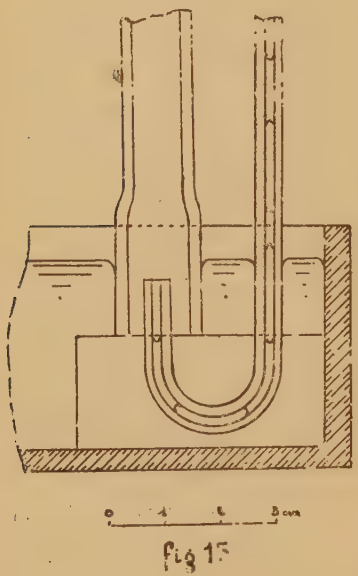


Fig 15

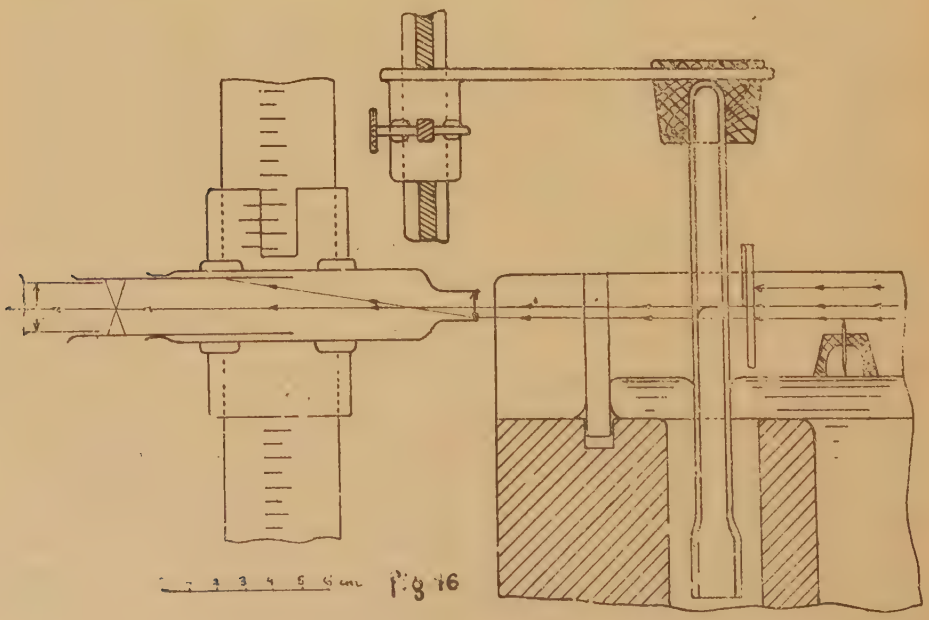


Fig 16

niveau du mercure de la cuve est mesurée en visant avec le microscope la partie supérieure d'une aiguille verticale à deux pointes, distantes de 20 millimètres, flottant sur un support en liège, de telle façon que l'autre pointe affleure le mercure. La pression atmosphérique est mesurée. Pendant le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre thermique, un à deux dixièmes de centimètre cube de réactif sont introduits dans un tube à gaz plein de mercure et dont les petites bulles d'air adhérentes aux parois intérieures ont été soigneusement expulsées.

L'introduction des réactifs se fait au moyen du compte-gouttes représenté par la figure 17. Le compte-gouttes est rempli de mercure dans la cuve dans la position 1, puis le réactif est introduit en plongeant la pointe dans le flacon et en expulsant alors la quantité de mercure nécessaire (position 2). L'appareil est essuyé et placé dans la cuve à mercure sous le tube à gaz (position 3). La quantité nécessaire de

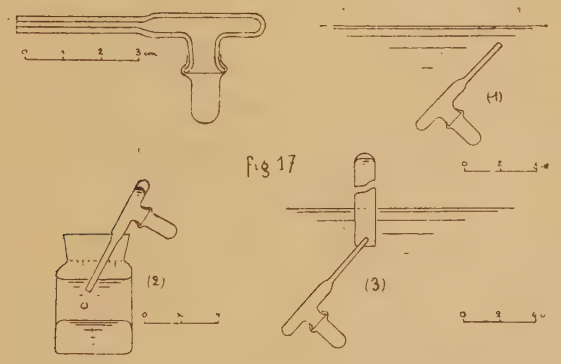


Fig 17

réactif est alors envoyée dans le tube à gaz. Ce compte-gouttes permet l'introduction de très petites quantités de réactif, sans que le caoutchouc soit en contact avec lui.

Après que le gaz a été mesuré, il est soumis à l'action du réactif approprié. Pour cela, il est déplacé de l'éprouvette graduée dans le tube à gaz, précédemment préparé. Ce déplacement se fait dans la cuve à mercure en s'aidant d'un entonnoir. Nous n'avons pu nous procurer des entonnoirs effilés à parois de cristal ne présentant aucune discontinuité. Nous avons essayé de les réaliser à partir d'entonnoirs ordinaires en effilant la queue à l'endroit de sa jonction avec le cône; les résultats ne furent pas satisfaisants : le verre retenait quelques centièmes de centimètre cube de gaz qu'il nous était impossible de chasser. Nous avons alors augmenté le diamètre du tube effilé, mais, à partir de ce moment, nous avons eu des pertes de gaz. Nous avons réalisé un entonnoir présentant l'avantage d'un très petit orifice pendant le passage des gaz et d'un très gros orifice pendant le nettoyage des bulles adhérentes.

Nous avons choisi un entonnoir de 80 millimètres de diamètre dont le tube de sortie, légèrement conique, a un diamètre intérieur de 5 à 6 millimètres. Une tige en acier inoxydable de même diamètre est ajustée dans ce cône, puis les deux cônes sont rodés ensemble; lorsque le rodage est suffisamment bien fait pour que les deux parties adhèrent par une simple pression, la partie métallique du rodage est très légèrement limée tout le long d'une génératrice pour créer une petite fuite. La tige métallique est polie, puis courbée de manière à être manœuvrable de l'extérieur de

l'entonnoir (les doigts étant très souvent recouverts de bulles d'air). La tige de l'entonnoir est coupée et bordée à 20 millimètres de sa base (fig. 18).

L'entonnoir nettoyé et séché est enfoncé verticalement, la pointe en bas, de telle manière que le mercure chasse les gaz devant lui. Lorsqu'il est submergé, il est retourné, puis obturé par son cône métallique, et placé dans son support formé par un tube de 12 millimètres solidement fixé à la cuve. Pour effectuer le passage d'un gaz d'une éprouvette dans une autre, l'éprouvette pleine de mercure est placée sur l'entonnoir (muni de son obturateur), le gaz est ensuite versé dans l'entonnoir. Lorsque l'écoulement gazeux est arrêté, l'obturateur est retiré, et l'entonnoir est par plusieurs fois projeté vers le fond de la cuve, mais de façon qu'il soit toujours

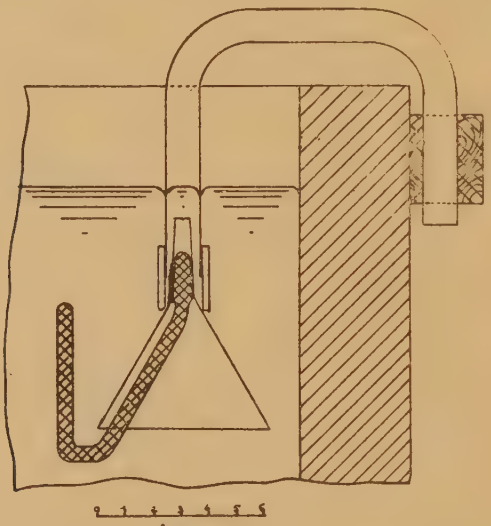


fig 18

au-dessus de l'ouverture de l'éprouvette. La grande vitesse du mercure dans l'entonnoir chasse les bulles adhérentes à la paroi. L'entonnoir est à nouveau placé, avec son obturateur, dans son support.

Pour obtenir la séparation d'un gaz et d'un réactif, l'éprouvette contenant ce mélange est retournée au-dessous de l'entonnoir surmonté d'un tube plein de mercure, pendant un temps tel que le réactif n'ait pas eu, comme le gaz, le temps de s'échapper. Cette opération est assez facile à réaliser en commençant par des durées trop courtes pour permettre la séparation et en les augmentant graduellement jusqu'au résultat désiré.

En aucun cas, le mélange gaz-réactif n'est décanté directement sur une éprouvette graduée dont l'usage est uniquement réservé à la mesure des gaz propres. Le passage se fait toujours par l'intermédiaire d'un tube à gaz ordinaire.

Les gaz de combustion, ayant été refroidis à la température de — 78°, ne laissent comme incondensables que de l'oxygène, du gaz carbonique et une trace d'azote désorbée par les cristaux de permanganate de potassium (1/1.000 de l'oxygène).

L'analyse comporte donc : la mesure du gaz total, l'action d'un léger excès de potasse à 40 p. 100 (10 cm^3 de gaz carbonique sont absorbés par 3/10 de cm^3

de réactif), la mesure du gaz résiduel, le passage sur quelques dixièmes de centimètre cube de pyrogallol à 25 p. 100 rendu alcalin par une pastille de potasse, la mesure d'un résidu de 1 à 2 centièmes de centimètre cube d'azote et d'oxyde de carbone formé par action de l'oxygène sur le pyrogallate de potassium.

Corrections à apporter aux mesures des gaz de combustion.

1° *Correction de capillarité.* — La pression supportée par le gaz enfermé dans une jauge n'est pas rigoureusement égale à la pression atmosphérique diminuée de la hauteur séparant le sommet du ménisque de la jauge d'avec la surface du mercure de la cuve : il y a lieu de tenir compte de la tension capillaire du mercure (page 27).

Pour évaluer cette force capillaire, il suffit de mesurer la hauteur du ménisque, le diamètre intérieur de la jauge et de se référer à la table. Il est plus pratique de construire une courbe, pour chaque jauge, de la correction en fonction de la hauteur du ménisque.

La mesure de la hauteur du ménisque se fait à l'aide du microscope monté sur colonne graduée. Le diamètre intérieur de la jauge est calculé à partir du volume de la jauge et de la longueur de la partie graduée.

Cette correction est à ajouter, parce que le mercure ne mouille pas le verre, et s'oppose ainsi à la pénétration du mercure dans la jauge. Une vérification très simple peut être faite. Il suffit de plonger verticalement un tube étroit, ouvert à ses deux extrémités, dans une cuve à mercure. La pression lue dans le tube semble supérieure à la pression atmosphérique, puisque le ménisque n'atteint pas le niveau extérieur. Pour lire la pression vraie, il faut ajouter à la cote lue du ménisque la correction des tables. Il est à noter que cette correction peut être de plusieurs millimètres pour un tube de 4 millimètres de diamètre (voir tableau page 27).

2° *Correction de dilatation de mercure et de dilatation de graduation.* — Pour exprimer la pression atmosphérique en millimètres de mercure à 0°, il est nécessaire de corriger les indications lues sur la graduation :

a. De la variation de densité du mercure ;

b. De la dilatation de la règle de laiton à l'aide de laquelle est appréciée la hauteur de la colonne de mercure.

La somme de ces deux corrections est résumée en une table à double entrée comportant la hauteur lue et la température de la graduation. Au-dessus de 0°c la pression lue est plus grande que la pression vraie (voir tableau page 28).

3° *Correction de nature du gaz.* — Lorsque la précision des analyses doit être voisine de 1 p. 100, il est nécessaire de tenir compte du fait que les gaz ne suivent pas rigoureusement les lois des gaz parfaits. Cette étude a été faite en particulier par C. A. L. Horstmann et F. E. C. Scheffer[1]. Ces auteurs examinent deux corrections principales :

1re *correction, dite d'Amagat,* ayant pour origine le fait que deux gaz mélangés donnent un volume légèrement supérieur à la somme des volumes des composants (à la même pression). Nous croyons interpréter le phénomène en disant que chaque gaz joue le rôle de diluant par rapport à l'autre. Il se trouve donc que ce dernier est

(1) Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas, t. 51, p. 143, 1932.

sous une pression partielle plus basse, donc plus voisin de l'état parfait, et que ce passage à l'état parfait détermine une augmentation relative de volume.

2e *correction, dite d'Avogadro.* — Cette deuxième correction est relative au fait que des volumes égaux de gaz ne renferment pas le même nombre de molécules. Cette correction est d'autant plus importante que le gaz est plus loin de l'état parfait.

1re *correction, d'Amagat.* — Les auteurs montrent que la correction Δ en centimètres cubes est égale à :

$$\Delta = \frac{v_1 v_2}{v_1 + v_2} \times \frac{a_1 + a_2 - 2\sqrt[2]{a_1 a_2}}{R^2 T^2}$$

dans laquelle

v_1 et v_2 sont les volumes initiaux en centimètres cubes;
a_1 et a_2 des constantes relatives à chaque gaz.

Nous voyons que la correction est maximum lorsque les volumes sont égaux, ce qui n'a généralement pas lieu dans nos expériences, car l'oxygène en excès est presque toujours inférieur à 2 centimètres cubes, alors que le gaz carbonique est d'environ 8 centimètres cubes.

Prenons un exemple où le gaz total mesuré serait de 10 cm³ 11 à 760 millimètres, 17°, qui, après action de la potasse, donnerait 1 cm³ 71, dans les mêmes conditions, entièrement absorbable par le pyrogallol.

Les tables indiquent :

$$a_{CO_2} = 8{,}8\ 10^{-3} \qquad a_{O_2} = 1{,}8\ 10^{-3}$$

Le volume d'oxygène est rigoureusement de 1 cm³ 71 à 760 millimètres, 17°, puisqu'il est seul lorsqu'il est mesuré, et le volume de gaz carbonique est de: 10 cm³ 11 — 1 cm³ 71 d'oxygène — (la correction d'Amagat), puisqu'il est mesuré dilué par de l'oxygène. Comme ce volume ne nous est nécessaire que pour évaluer une correction, nous prendrons 8 cm³ 4 pour le volume du gaz carbonique. La correction devient donc :

$$\Delta\ \text{cm}^3 = \frac{8{,}4 \times 1{,}71}{8{,}4 + 1{,}71} \times \frac{8{,}8\ 10^{-3} + 1{,}8\ 10^{-3} - 2\sqrt[2]{8{,}8\ 10^{-3} \times 1{,}8\ 10^{-3}}}{\left(\frac{298}{273}\right)^2} = 3{,}12\ 10^{-3}\ \text{cm}^3.$$

Les 8 cm³ 4 de gaz carbonique sont mesurés avec un excès de $3{,}12\ 10^{-3}$ cm³ par excès. Ce qui représente une erreur relative de $\frac{3{,}12\,10^{-3}}{8{,}4} = 0{,}037$ p. 100, tout à fait négligeable vis-à-vis de la précision de nos mesures.

2e *correction dite d'Avogadro.* — Horstmann et Scheffer apportent une correction à la loi des gaz parfaits en l'écrivant sous la forme $PV = \Theta RT$, Θ étant un coefficient voisin de 1 caractéristique de chaque gaz.

Lorsque Θ est plus petit que 1, le nombre de molécules que l'on mesure finalement en effectuant le produit PV est supérieur à ce qu'il est réellement, et l'erreur faite est par défaut.

Les auteurs donnent $\Theta_{CO_2} = 0{,}9942$, soit une erreur de 0,68 p. 100, qui est très supérieure à celle relative à la loi d'Amagat.

Pour l'oxygène $\Theta_{O_2} = 0{,}9993$ et pour l'hydrogène $\Theta_{H_2} = 1{,}0006$. Les différences avec l'unité sont inférieures au 1/1.000e. Aussi n'en tiendrons-nous pas compte dans nos mesures.

Les nombres donnés par ces auteurs peuvent être vérifiés. En effet, le poids du litre de gaz carbonique à 0° 760 millimètres est de 1,9768 [1], ce qui donne pour volume moléculaire dans les mêmes conditions $\frac{44{,}01}{1{,}9768} = 22$ l. 25, représentant, par rapport au volume moléculaire des gaz parfaits : 22 l. 41, une erreur relative de 0,71 p. 100, en parfait accord avec les déterminations de Horstmann et Scheffer.

Exemple sur la détermination des gaz de combustion.

	GAZ TOTAL.	APRÈS ACTION D'UN EXCÈS de potasse.	APRÈS ACTION D'UN EXCÈS de pyrogallate de potasse.
Volume lu	10^{cm^3} 50	1^{cm^3} 78	0^{cm^3} 01
Température du gaz	16°	16°	16°
Pression atmosphérique :			
Hauteur lue	743^{mm} 5	743^{mm} 7	743^{mm} 7
Température du baromètre	15°	15° 2	15° 2
Correction	1^{mm} 8	1^{mm} 8	1^{mm} 8
Pression en mm. de Hg à 0°	741^{mm} 7	741^{mm} 9	741^{mm} 9
Pression du gaz dans la jauge :			
Cote du sommet du ménisque	819^{mm} 35	821^{mm} 90	
Cote de la base	818^{mm} 00	821^{mm} 00	
Hauteur du ménisque	$1,^{mm}35$	0^{mm} 90	
Diamètre de la jauge	10^{mm} 8	4^{mm} 2	
Correction du ménisque	$0,^{mm}20$	1^{mm} 60	
Cote rectifiée du sommet du ménisque	819^{mm} 55	823^{mm} 50	
Niveau du mercure dans la cuve, cote du sommet de l'aiguille	826^{mm} 45	826^{mm} 40	
hauteur de l'aiguille	20^{mm} 00	20^{mm} 00	
cote du niveau de mercure	806^{mm} 45	806^{mm} 40	
	819^{mm} 55	823^{mm} 50	
	806^{mm} 45	806^{mm} 40	
Différence de pression entre le gaz de la jauge et l'atmosphère	13^{mm} 10	17^{mm} 10	
	741^{mm} 7	741^{mm} 9	741^{mm} 9
	13^{mm} 1	17^{mm} 1	
Pression du gaz dans l'éprouvette	728^{mm} 6	724^{mm} 8	741^{mm} 9

Volume de gaz total à 760 millimètres et 17° (température du carbure pendant son évaluation dans le mesureur) :

$$10^{cm^3}\,50 \times \frac{728{,}6}{760} \times \frac{273+17}{273+16} = 10^{cm^3}\,11.$$

[1] *Traité de Chimie minérale*, Pascal, t. V, p. 160.

Volume de gaz restant après l'action de la potasse (dans les mêmes conditions) :

$$1^{cm3}\,78 \times \frac{724{,}8}{760} \times \frac{273+17}{273+16} = 1^{cm3}\,702.$$

Volume de gaz carbonique en tenant compte de la correction d'Avogadro :

$$(10\ cm^3\ 11 - 1{,}70) \times 1{,}007 = 8\ cm^3\ 47.$$

Volume d'oxygène :

$$1\ cm^3\ 70 - 0{,}01 = 1\ cm^3\ 69.$$

Exemple de détermination faite sur de l'acétone.

La compression de la vapeur acétone a donné les résultats suivants à 16° 9 :

PRESSION.	VOLUME.	VOLUME CALCULÉ. à 760 mm. et 16° 9.
mm.	cm³.	cm³.
6,40	165,80	1,395
8,91	120,54	1,412
11,02	94,11	1,363
15,91	64,11	1,341
27,02	37,80	1,343
41,87	24,47	1,348
49,31	20,60	1,338
55,01	18,43	1,335
68,81	14,68	1,329
Oxygène introduit pour faire la combustion :		
mm.	cm³.	cm³.
33,73	168,5	7,45
44,71	124,12	7,44

La courbe du volume ramené à 760 millimètres et 16° 9 en fonction de la pression supportée par le gaz montre que ce dernier suit sensiblement la loi de Mariotte entre les pressions de 16 millimètres et de 49 millimètres. La moyenne est de 1,340 (760, 16° 9).

Le volume de gaz carbonique produit est de 3 cm³ 99 ramené à 760^{mm}, 16° 9, et, en tenant compte de la correction d'Avogadro (0,7 p. 100), le volume devient 4,02.

Le volume d'oxygène en excès est de 2 cm³ 05 ; donc l'oxygène utilisé est de : 7,45 — 2,05 = 5,40.

L'hydrogène dégagé par action de l'eau sur le sodium est de : 1 cm³ 99 à 760^{mm}, 16° 9.

Détermination de la formule.

Atomes de carbone... $n = \frac{c}{x} = \frac{\text{volume de gaz carbonique}}{\text{volume de carbure}} = \frac{4{,}02}{1{,}340} = 3{,}0.$

Atomes d'hydrogène.. $m = \frac{2d}{x} = \frac{\text{2 fois le volume d'eau de combustion}}{\text{volume de carbure}}.$

L'eau de combustion réagissant sur le sodium suivant la réaction :

$$2\,H_2O + 2\,Na = 2\,NaOH + H_2$$

deux volumes gazeux donnent naissance à un volume d'hydrogène. Il s'ensuit que le volume d'hydrogène recueilli doit être multiplié par deux pour représenter le volume d'eau de combustion :

$$m = \frac{4h}{x} = \frac{4 \times 1{,}99}{1{,}34} = 5{,}95,$$ ce qui représente une erreur de 1 p. 100.

Atomes d'oxygène... $p = \dfrac{c + \dfrac{d}{2} - b}{\dfrac{x}{2}}$, b représentant le volume d'oxygène utilisé.

$$p = \frac{4{,}02 + 1{,}99 - 5{,}40}{\frac{1{,}34}{2}} = 0{,}91,$$ ce qui représente une erreur de 9 p. 100.

Il est d'ailleurs bon de remarquer que la quantité 1,99 est trop faible puisqu'elle nous a conduit à faire une erreur de 1 p. 100. Nous aurions dû trouver 1,99 + 1 p. 100, soit 1,99 + 0,02 = 2,01. Cette valeur reportée dans p donne :

$$p = \frac{4{,}02 + 2{,}01 - 5{,}40}{\frac{1{,}34}{2}} = 0{,}94,$$ soit une erreur de 6 p. 100.

Le sens de cette erreur est tel que du mercure ne s'est pas oxydé.

Nous trouvons donc pour la formule de l'acétone $C_{3,00}H_{5,95}O_{0,94}$ sur une prise d'essai de (C_3H_6O ayant une masse moléculaire de 58 g.) :

$$\frac{58 \times 1{,}34}{22.400} = 3 \text{ gr. } 44\ 10^{-3}, \text{ soit } 3 \text{ mg. } 44.$$

Remarque. — En opérant sur une quantité légèrement supérieure, la compression dans le mesureur peut amener la liquéfaction, ce qui nous fournit une mesure directe de la tension de vapeur du corps considéré.

CHAPITRE III.

MICROANALYSE D'UN MÉLANGE.

L'appareil décrit précédemment nous permettant de déterminer à 1/100e près la quantité et la formule d'un composé ternaire oxygéné sur quelques milligrammes de matière, nous nous sommes proposé de faire l'analyse d'un mélange et surtout de déterminer une méthode physique de séparation des différents constituants.

Nous nous sommes tout d'abord adressé à la *sublimation fractionnée*. Deux condenseurs séparés par un siphon à mercure ont été soudés sur l'appareil d'analyse (fig. 19). Le mélange des carbures introduit dans une ampoule scellée était libéré, dans l'appareil entièrement vidé, grâce à un marteau électromagnétique. La vapeur saturante du mélange emplissait alors le mesureur, après quoi l'excès de carbure était fixé par refroidissement dans le premier condenseur et isolé à l'aide d'un siphon à mercure. Les carbures du mesureur fixés dans le deuxième condenseur par abaissement de la température étaient, par élévation de celle-ci, volatilisés jusqu'à ce que

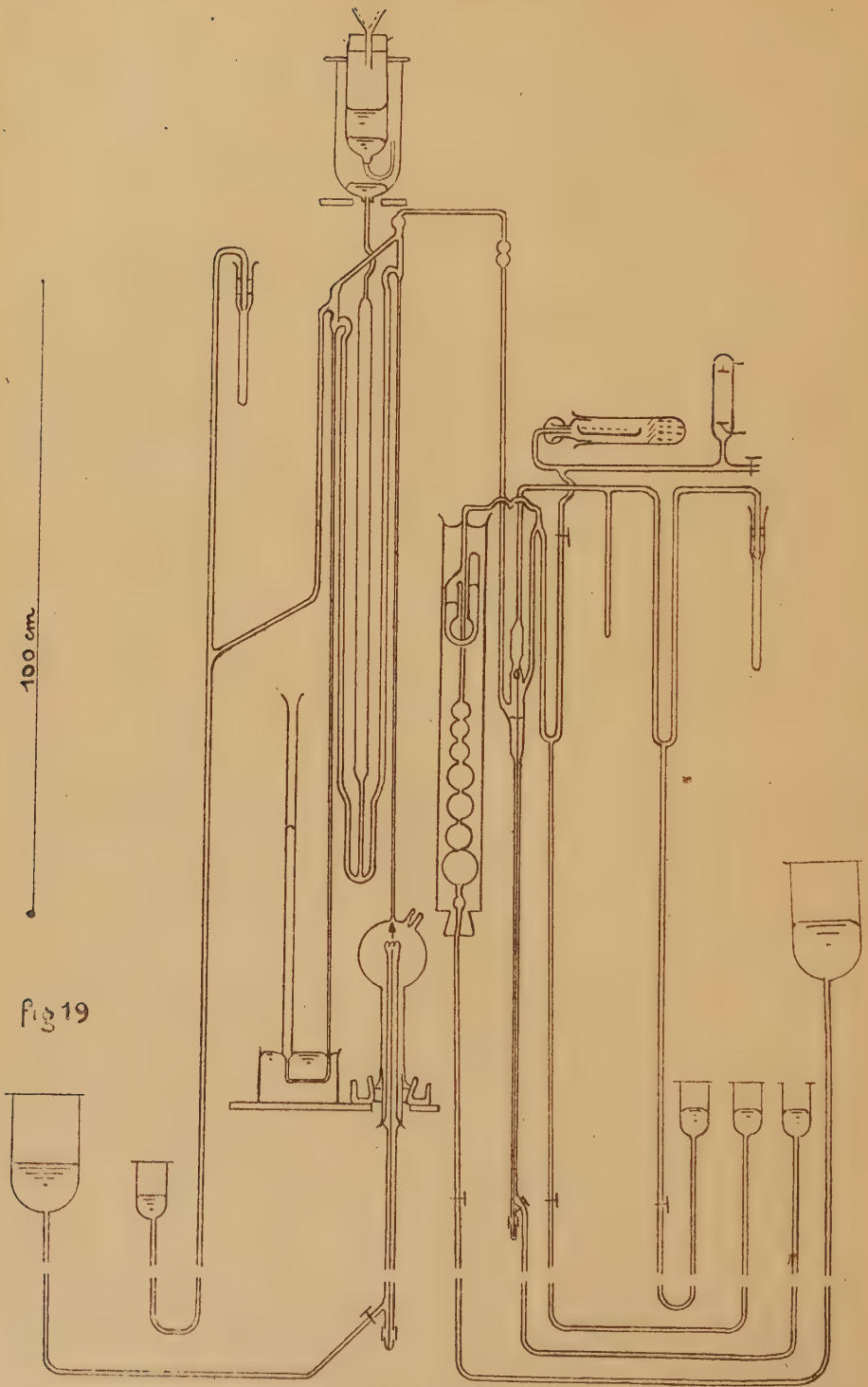


Fig 19

la pression soit inférieure à ce qu'elle était précédemment; le reste des carbures est ensuite conduit définitivement dans le premier condenseur. Par plusieurs opérations analogues, la masse de carbures emplissant le mesureur est divisée à chaque fois en deux parties, dont la plus volatile est conservée et la plus lourde dirigée dans le premier condenseur. Il est possible de concevoir ainsi une purification suffisamment poussée pour obtenir, sinon un corps pur, du moins un carbure accompagné d'un seul homologue supérieur; si nous considérons, en effet, les équations de combustion de plusieurs corps homologues, nous voyons qu'un corps quelconque peut être envisagé comme étant la moyenne des deux homologues supérieur et inférieur qui l'entourent :

$$C_xH_y = \frac{C_{x+1}H_{y+2} + C_{x-1}H_{y-2}}{2}.$$

Il s'ensuit que l'analyse de trois carbures homologues est indéterminée. Les différents essais de purification que nous avons entrepris ont donc porté sur deux carbures homologues seulement. Nous avons essayé les mélanges benzène-toluène, cyclohexane-méthylcyclohexane. La tension de ces mélanges est assez élevée pour qu'il soit possible de faire une dizaine de séparations successives avant d'atteindre une pression finale de quelques millimètres. Le mélange ainsi purifié est analysé comme un carbure pur. Nous donnons ci-après le résultat d'une analyse faite sur un mélange initial comportant des poids égaux de *cyclohexane et de méthylcyclohexane*. La première vaporisation dans le mesureur est faite jusqu'à obtenir une pression de 56 millimètres, puis les fractionnements successifs donnent les pressions suivantes : 41 millimètres, 33 mm. 8, 25 millimètres, 19 mm. 7, 12 mm. 9, 6 millimètres, 4 mm. 45. Le mesureur est alors isolé et les gaz comprimés à la température de 17°. Les différentes valeurs obtenues pour la pression et le volume occupé, ainsi que le volume calculé à 760 millimètres, sous 17°, sont consignés dans le tableau suivant :

PRESSION.	VOLUME.	VOLUME CALCULÉ À 760 MM.
mm.	cm³.	cm³.
4,45	165,6	0,969
6,07	120,3	0,964
7,78	93,8	0,962
11,32	63,7	0,951
19,89	37,1	0,972
31,38	23,4	0,967
37,95	19,5	0,971
42,60	17,2	0,966

La quantité d'oxygène introduite pour la combustion est de :

mm.	cm³.	cm³.
47,08	169,7	10,48
63,38	125,7	10,44

La courbe tracée du volume calculé à 760 millimètres en fonction de la pression montre que le mélange suit sensiblement la loi de Mariotte entre 20 et 40 millimètres et que le volume à 760 millimètres est alors de 0 cm³ 970.

Pour l'oxygène introduit, nous adopterons la moyenne entre les deux valeurs de 10 cm³ 48 et 10 cm³ 44, soit 10 cm³ 46.

L'analyse des gaz de combustion a donné les résultats suivants, à 760 millimètres, 17°, compte tenu des corrections d'Avogadro et de capillarité :

Gaz carbonique	5 cm³ 86
Oxygène en excès	1 cm³ 63
Hydrogène	2 cm³ 92

L'oxygène utilisé est donc : 10,46 — 1,63 = 8 cm³ 83.

Le volume d'eau de combustion est : 2,92 × 2 = 5 cm³ 84.

Les équations de combustion sont :

$$x\ C_6H_{12} + 9\ x\ O_2 = 6\ x\ CO_2 + 6\ x\ H_2O$$
$$y\ C_7H_{14} + 10{,}5\ y\ O_2 = 7\ y\ CO_2 + 7\ y\ H_2O$$

(1) $x + y = 0{,}970$ (2) $6\ x + 7\ y = 5{,}86$ (3) $9\ x + 10{,}5\ y = 8{,}83$

(4) $6\ x + 7\ y = 5{,}84$.

Les trois dernières équations doivent être proportionnelles dans le cas particulier que nous avons choisi parce que le cyclohexane répond à la formule $(CH_2)^6$ et son homologue supérieur $(CH_2)^7$. Nous devons donc vérifier que $\frac{5{,}86}{1} = \frac{8{,}83}{1{,}5} = \frac{5{,}84}{1}$ soit : 5,86, 5,86, 5,84. La dernière valeur diffère des deux précédentes de 3,4 p. 1.000.

Les équations (1) et (2) donnent pour x la valeur 0 cm³ 93 et pour $y = 0{,}04$. Le cyclohexane est encore souillé après 8 sublimations de $\frac{4}{97} = 4{,}13$ p. 100 de méthylcyclohexane.

Nous voyons ainsi que si cette méthode peut être utilisable dans le cas de mélanges simples constitués par des composés binaires ou ternaires oxygénés, il n'en sera pas de même pour les mélanges complexes parce que la séparation ne sera pas assez poussée pour ne laisser subsister que deux homologues, et surtout parce que la tension de vapeur du mélange étant d'autant plus basse qu'il y a plus de constituants se trouvera trop faible pour permettre un nombre suffisant de sublimations.

Nous avons donc envisagé un moyen de séparation plus sélectif : *la distillation fractionnée.*

Nous avons mis au point une microcolonne à distiller à ruban tournant dérivant des modèles précédemment décrits [1] [2], dont les dimensions ont été considérablement réduites puisque le volume du ballon a été ramené à 1 centimètre cube. Aussi, à seule fin d'éviter que le liquide à fractionner ne soit trop dispersé, et par mouillage sur les cavités créées par les soudures internes et par volatilisation dans des espaces trop vastes, la colonne fut constituée par un simple tube de 3 millimètres de diamètre intérieur comportant au sommet un renflement nécessaire au logement du rotor d'un moteur à cage d'écureuil.

Les différentes fractions ainsi séparées par cette colonne devaient être introduites dans l'appareil d'analyse, mais, comme nous n'avons pu réaliser une manipulation nous permettant de recueillir sans perte et sans introduction d'humidité (0 mgr. 1 d'eau détermine une erreur de 2 p. 100) des distillats de 3 à 4 milligrammes, nous

---

[1] Sherman, D. Lesesne et H. L. Lochte. — *Industrial and engineering Chemistry*, Analytical edition August 15, 1938, p. 450.

[2] Boivin. — *Mémorial des Services chimiques de l'Etat*, 1944, p. 29.

avons été amené à souder le tube d'écoulement de la colonne sur l'appareil d'analyse, ce qui nous a contraint à faire des distillations sous vide sans entrée d'air. Nous sommes parvenu à ce résultat en créant une agitation très intense du liquide à distiller par la prolongation du ruban tournant jusqu'au fond du ballon.

Nous indiquerons ci-après quelques détails de réalisation (fig. 20).

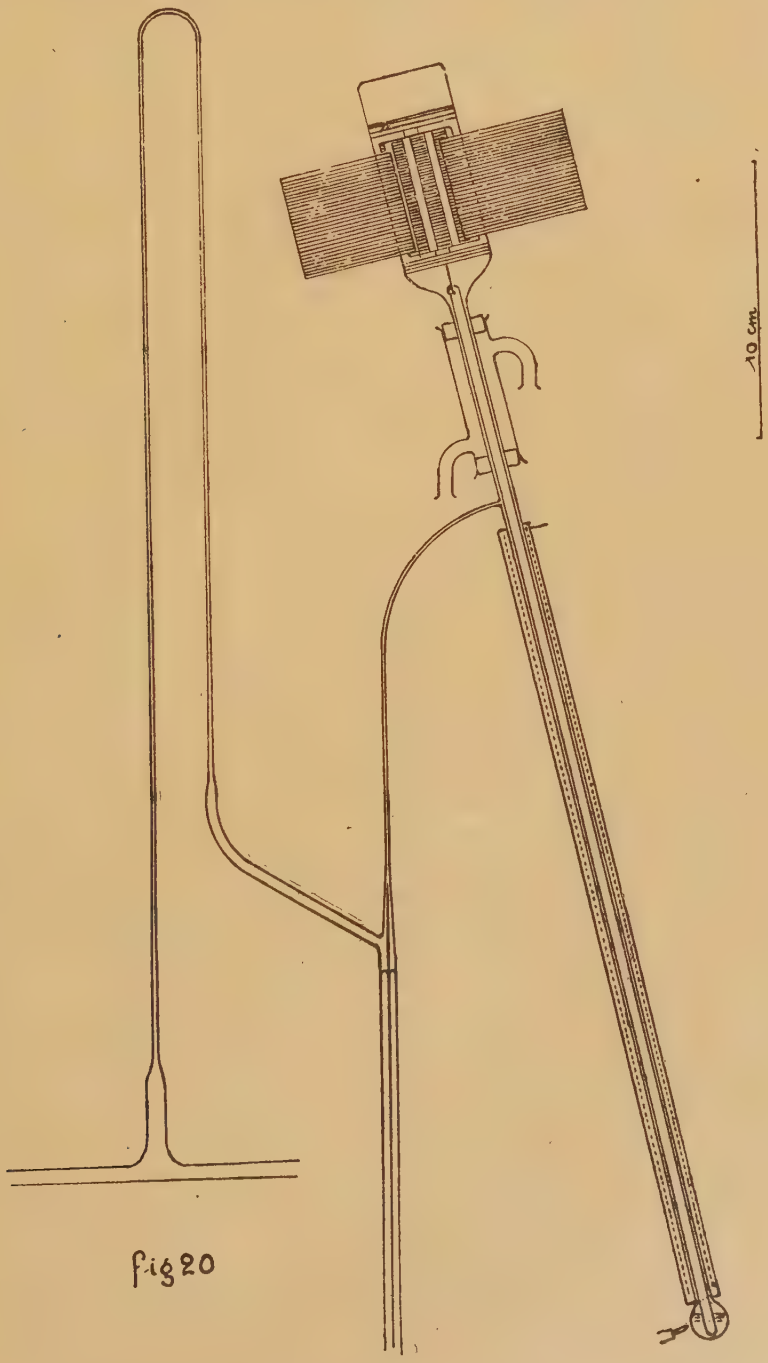


fig 20

Le moteur est du type cage d'écureuil pour ne laisser sous vide que le rotor et permettre l'évacuation facile de la chaleur dissipée par le stator, tout en mettant les isolants à l'abri des dissolvants. L'entrefer considérable (3 millim.) nécessaire pour laisser le passage au tube de cristal porte-paliers nous a obligé de prévoir un inducteur relativement important vis-à-vis de la puissance exigée; la section de l'inducteur est en effet de 7 cm² 6 (hauteur : 3 cm. 8; épaisseur : 2 centim.). L'enroulement est constitué par 4.100 tours de fil émaillé de 4/10es de millimètre, alimenté en 220 volts 50 périodes. Le champ elliptique utile au démarrage est provoqué par deux spires de cuivre diamétralement opposées insérées dans la moitié de chaque inducteur. La vitesse angulaire est de 3.000 tours/minute. La cage d'écureuil (diamètre : 36 millim. 5; longueur : 37 millim.) est formée par 6 barres de cuivre de 3 millimètres de diamètre courcircuitées par deux flasques de cuivre; elle est montée sur deux roulements à billes non graissés (diamètre intérieur : 4 millim. extérieur : 16 millim. épaisseur : 5 millim.). Ces roulements sont supportés par deux flasques de bronze rendues solidaires du tube de verre par l'intermédiaire de segments élastiques en acier logés dans une encoche circulaire creusée dans ces flasques.

L'axe du rotor est percé en son centre sur quelques millimètres de longueur d'un trou de 0 millim. 5 pour permettre la soudure du fil de suspension du ruban tournant. Ce ruban a une largeur de 3 millimètres, une épaisseur de 0 millim. 2. Il entre à frottement doux dans la colonne à distiller; il a une longueur telle qu'il va du sommet du réfrigérant au fond du ballon. Un petit trou pratiqué à son extrémité supérieure sert à le fixer au fil de suspension.

La colonne est légèrement inclinée pour permettre de recueillir le distillat. Le tube de réception fait un demi-millimètre de diamètre intérieur et 2 millimètres de diamètre extérieur. Il est soudé à l'appareil d'analyse par l'intermédiaire d'une soupape semblable à celle de l'eudiomètre mais de dimensions plus faibles. La soupape est, en effet, constituée par un fil d'acier de un millimètre de diamètre rodé à une extrémité sur son siège et portant à l'autre extrémité un ressort permettant une application plus efficace sur le siège.

Des essais de distillation ont été faits sur un mélange de 0 cm³ 25 de benzène et 0 cm³ 25 de toluène à la pression atmosphérique. Le tube de sortie étant rempli de mercure, le chauffage et l'agitation sont mis en fonctionnement pendant trente minutes, puis le mercure du tube collecteur est abaissé lentement jusqu'à un trait de repère, la distillation est arrêtée, le liquide recueilli et le point d'ébullition mesuré par la méthode de von Schleiermacher [1]. On opère de même pour les prises d'essais suivantes. La courbe des points d'ébullition en fonction du volume de distillat recueilli est représentée sur la figure page 51.

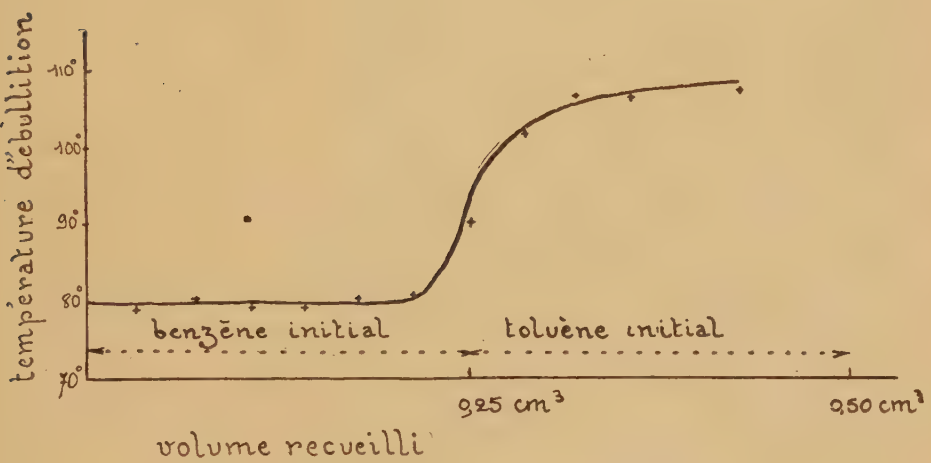
Le pouvoir séparateur de la colonne peut être amélioré par augmentation de sa longueur, mais la quantité de liquide mouillant les parois est plus importante, d'où la nécessité d'opérer sur une plus grande quantité de liquide. Quand les distillations se font à température élevée (recherche d'une trace de matière volatile dans un solvant lourd), il est bon de mettre sous le réfrigérant un préchauffeur (porté à une température inférieure de quelques degrés à la température d'ébullition du

---

[1] Von Schleiermacher. — *Arbeitsmethoden fur organisch chemische Laboratorien*, Prof. Dr Lassar-Cohn.

corps à séparer), destiné à éviter à la vapeur ascendante de fournir une quantité de chaleur trop importante au liquide rétrogradé.

Marche d'une analyse. — L'ampoule scellée contenant le mélange à analyser est placée dans le condenseur, le vide est fait dans l'ensemble de l'appareil, l'ampoule est cassée à l'aide du marteau électromagnétique et la totalité du mélange est déplacée dans le ballon de la colonne à distiller par refroidissement de celui-ci, du mercure est introduit jusqu'en haut du tube d'extraction de la colonne, la soupape est fermée, le réfrigérant à reflux est mis en fonctionnement, ainsi que le moteur d'agitation, une microflamme est placée sous le ballon, légèrement sur le côté, et le tout est laissé dans cet état pendant toute la durée de l'établissement de l'équilibre thermique (quelques heures), puis la microsoupape est ouverte, le mercure abaissé lentement; le liquide rétrogradé emplit l'espace laissé vide par le



mercure; lorsque la colonne de liquide recueilli est de quelques millimètres, la distillation est arrêtée et laissée telle quelle jusqu'à écoulement de tout le liquide. La colonne de liquide est ensuite abaissée jusqu'à la soupape, le distillat est fixé dans le condenseur par congélation, le mercure est alors remonté et la soupape fermée. La quantité de carbure nécessaire pour une analyse est dirigée dans le mesureur par élévation de température du condenseur et analysée comme dans les opérations précédentes.

Exemple sur benzène, toluène. — Nous avons préparé deux ampoules complètement remplies, l'une de benzène pur et sec, l'autre de toluène pur et sec. Dans l'appareil entièrement vidé et séché, les deux ampoules ont été cassées à l'aide d'un marteau magnétique et le contenu dirigé par refroidissement dans le ballon à distiller. Après distillation, la première fraction (environ 8 milligr.) est dirigée en partie dans le mesureur.

La compression du gaz à 20° a donné les résultats consignés dans le tableau suivant :

PRESSION.	VOLUME.	VOLUME CALCULÉ à 20° 760 mm.
mm.	cm³.	cm³.
8,35	165,99	1,825
11,46	120,75	1,820
14,61	94,46	1,818
21,26	64,74	1,811
35,61	38,63	1,811
53,91	25,63	1,818
62,87	21,92	1,814
69,38	19,81	1,808

Entre 15 millimètres et 62 millimètres de pression les points sont sensiblement alignés sur 1 cm³ 816 à 20°, 760 millimètres.

L'oxygène introduit pour la combustion fournit les mesures indiquées ci-après :

mm.	cm³.	cm³.
76,38	172,60	17,34 à 20° 760 mm.
76,39	172,60	17,35 à 20° 760 mm.

L'analyse des gaz de combustion conduit aux résultats suivants :

Gaz carbonique : 10 cm³ 80, avec correction d'Avogadro : 10,88 ;
Oxygène en excès : 3,62 ;
Oxygène utilisé : 17 cm³ 35 — 3,62 = 13 cm³ 73 ;
Hydrogène : 2,73.

Calculons les quantités des différents gaz donnés par la combustion de 1 cm³ 816 de benzène pur :

Gaz carbonique : $1{,}816 \times 6 = 10{,}896$ au lieu de 10,88 ;
Hydrogène : $1{,}816 \times 1{,}5 = 2{,}724$ au lieu de 2,73 ;
Oxygène : $1{,}816 \times 7{,}5 = 13{,}62$ au lieu de 13,73.

Les erreurs sont respectivement de — 1,5 p. 1.000 pour le gaz carbonique, 7,7 p. 1.000 pour l'oxygène et 3 p. 1.000 pour l'hydrogène, ce qui correspond aux erreurs normales de l'appareil. La colonne à distiller a donc délivré du benzène pur pour nos moyens d'appréciation.

Nous pouvons maintenant envisager le problème uniquement sous l'aspect de la résolution algébrique des équations. Soit x et x' le nombre de molécules de benzène et de toluène, l'équation de combustion donne :

$$x\,C_6H_6 + x'\,C_7H_8 + (7{,}5x + 9x')\,O_2 = (6x + 7x')\,CO_2 + (3x + 4x')\,H_2O$$

$$x + x' = A = 1{,}816 \qquad (1)$$

$$6x + 7x' = B = 10{,}88 \qquad (2)$$

$$7{,}5x + 9x' = C = 13{,}73 \qquad (3)$$

$$3x + 4x' = D = 2{,}73 \times 2 \qquad (4)$$

Comme nous avons quatre équations pour deux inconnues, nous avons six possibilités différentes pour calculer x et x'

1 et 2	$x = 7\,A - B$	$x = 1{,}832$
	$x' = -6\,A + B$	$x' = -0{,}016$
1 et 3	$x = 6\,A - \frac{2}{3}\,C$	$x = 1{,}744$
	$x' = \frac{2}{3}\,C - 5\,A$	$x' = 0{,}072$
1 et 4	$x = 4\,A - D$	$x = 1{,}804$
	$x' = -3\,A + D$	$x' = 0{,}012$
2 et 3	$x = 6\,B - \frac{14}{3}\,C$	$x = 1{,}213$
	$x' = -5\,B + 4\,C$	$x' = 0{,}52$
2 et 4	$x = \frac{4}{3}\,B - \frac{7}{3}\,D$	$x = 1{,}763$
	$x' = -B + 2\,D$	$x' = 0{,}04$
3 et 4	$x = \frac{4}{3}\,C - 3\,D$	$x = 1{,}925$
	$x' = 2{,}5\,D - C$	$x' = -0{,}08$

Ces résultats montrent que ce mode de calcul n'est pas satisfaisant; ceci est dû au fait qu'une inconnue est déterminée par deux équations sans tenir compte des autres, et aussi à la quasi-proportionnalité des coefficients des inconnues. Il s'ensuit qu'une très légère erreur sur les termes constants provoque des variations notables sur les inconnues.

Prenons en effet les quatre analyses suivantes : benzène pur, benzène renfermant respectivement 1 p. 100, 5 p. 100, 10 p. 100 molécules de toluène (ce qui correspond en poids à des mélanges de 0 p. 100, 1,18 p. 100, 5,85 p. 100, 11,6 p. 100). Nous pouvons dresser un tableau des coefficients par lesquels le volume gazeux de carbure doit être multiplié pour donner les volumes de gaz carbonique, d'eau et d'oxygène. Il suffit de faire dans les formules précédentes, successivement :

$$x' = 0 \qquad x' = \frac{1}{100}\,x \qquad x' = \frac{5}{100}\,x \qquad x' = \frac{10}{100}\,x$$

	BENZÈNE PUR.	1 p. 100 TOLUÈNE.	5 p. 100 TOLUÈNE.	10 p. 100. TOLUÈNE.
Volume de gaz carbonique.....	6	6,01	6,05	6,10
Volume d'eau.....	3	3,01	3,05	3,10
Volume d'oxygène.....	7,5	7,515	7,57	7,65

Il est encore plus expressif de porter l'augmentation relative de volume en fonction de la quantité de toluène.

	BENZÈNE PUR.	1 p. 100 TOLUÈNE.	5 p. 100 TOLUÈNE.	10 p. 100 TOLUÈNE.
	p. 100.	p. 100.	p. 100.	p. 100.
Augmentation relative du gaz carbonique.....	0	0,17	0,84	1,67
Augmentation relative de l'eau.....	0	0,33	1,66	3,34
Augmentation relative de l'oxygène..	0	0,20	0,93	2

Nous voyons que, pour du benzène renfermant moins de 1 p. 100 de toluène, la sensibilité est 5,9 fois moins grande sur la mesure du gaz carbonique qu'elle ne le serait sur la mesure d'une propriété spécifique du toluène.

Nous préférons donc au mode de calcul de la résolution des équations celui qui consiste à dresser le tableau précédent et à vérifier dans quelles limites les déterminations se groupent. L'exemple choisi précédemment donne, par rapport à du benzène pur, respectivement pour le gaz carbonique, l'eau et l'oxygène, des erreurs de — 0,15 p. 100, 0,3 p. 100 et 0,77 p. 100. En se reportant au tableau, les deux premiers nombres indiquent une quantité de toluène voisine de 1 p. 100 et le troisième une quantité de l'ordre de 4 p. 100. Cette valeur est certainement aberrante, mais il n'y a pas lieu d'éliminer systématiquement la mesure de l'oxygène. Nous avons pris un exemple où il y avait eu une petite faute de manipulation (le mercure recouvrant la spirale chauffante n'a pas été volatilisé suffisamment avant la combustion, d'où consommation d'oxygène par le mercure). Non seulement il est très possible d'éviter cette faute, mais cette mesure rend de grands services dans le cas de corps oxygénés, surtout lorsqu'il s'agit de séparer deux corps dont un seul renferme de l'oxygène; le coefficient de l'oxygène est alors très sensible puisque spécifique.

CONCLUSIONS.

Dans ce travail, nous avons décrit une méthode qui permet d'étendre aux composés ternaires oxygénés volatils l'analyse eudiométrique utilisée pour la détermination des mélanges de carbures gazeux.

L'étude de la compressibilité des vapeurs de ces produits nous a fourni le moyen de fixer sous quelles pressions elles pouvaient être considérées comme des gaz parfaits, et de procéder ainsi à leur estimation.

Le volume d'oxygène nécessaire pour réaliser la combustion a été évalué dans des conditions rigoureusement identiques. Il a été, en outre, indispensable d'effectuer la combustion totale du carbure sans que puissent intervenir des causes d'erreurs telles que la combinaison de petites quantités d'oxygène avec le mercure. Cette condition remplie, il nous a été possible de calculer l'oxygène dans les composés ternaires par voie directe.

La teneur en hydrogène est donnée par la quantité de ce gaz dégagé par l'action du sodium sur l'eau de combustion.

L'oxygène non utilisé et l'anhydride carbonique produit sont mesurés par les méthodes gazométriques habituelles.

Sur une prise d'essai de 5 milligrammes, les résultats obtenus pour l'hydrogène et l'oxygène comportent une erreur relative légèrement inférieure à 1 p. 100, alors que pour le carbone elle est deux à trois fois plus faible.

La prise d'essai ayant été étudiée à l'état gazeux, l'ensemble des données acquises est suffisant pour calculer, non seulement la composition centésimale de l'échantillon, mais aussi sa formule moléculaire.

Pour l'analyse des mélanges, nous avons procédé à des séparations par fractionnements prélevés de façon que l'échantillon ne contienne au maximum que deux constituants, à seule fin d'éviter les indéterminations que l'on rencontre dans la combustion de trois carbures homologues.

A titre d'exemple, nous avons effectué une sublimation fractionnée d'un mélange à poids égaux de méthylcyclohexane et de cyclohexane, et reconnu que les premières fractions renfermaient 96 p. 100 de ce dernier corps.

Pour obtenir une séparation plus poussée, nous avons mis au point une microcolonne à distiller, de un centimètre cube de capacité, à ruban tournant, fonctionnant sous vide sans qu'il soit nécessaire de faciliter l'ébullition par une entrée d'air. Son efficacité est telle qu'elle sépare une fraction de tête à 99 p. 100 de pureté à partir d'un liquide composé de volumes égaux de benzène et de toluène.

Les résultats obtenus ont confirmé que la méthode décrite permet l'analyse qualitative et quantitative, non seulement de carbures purs, mais aussi de mélanges plus ou moins complexes de ces derniers.

Ce travail a été effectué à la Faculté de Pharmacie de Paris, dans le laboratoire de Monsieur le Professeur Lebeau, Membre de l'Institut. Nous sommes heureux de pouvoir offrir à notre Maître, près de qui nous avons l'honneur de travailler depuis de nombreuses années, le témoignage de notre attachement respectueux et dévoué.

Nous prions Monsieur le Professeur Pascal, Membre de l'Institut, d'agréer nos sentiments très reconnaissants pour l'honneur qu'il nous a fait en voulant bien présider le jury de notre thèse.

Que Monsieur le Professeur Hackspill, Membre de l'Institut, qui a accepté de faire partie de notre jury, veuille bien trouver ici l'expression de nos déférents remerciements.

Il nous est agréable d'assurer de notre profonde gratitude, Monsieur le Professeur Ribaud, Membre de l'Institut, pour la bienveillante attention qu'il a accordée à notre travail.

Nous tenons également à exprimer notre vive reconnaissance à Monsieur l'Inspecteur général Desmaroux, pour l'affabilité qu'il n'a cessé de nous témoigner et à qui nous devons l'impression de notre thèse.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté.

SPECTROMÈTRES DE MASSES, APPLICATIONS ANALYTIQUES DE LA SPECTROMÉTRIE DE MASSES.

Vu et approuvé :

Paris, le 3 juin 1947.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

JEAN CABANNES.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN CABANNES.